

UC-NRLF
B 3 088 002
Digitized by Google









VIII. Band. Ausgegeben im Dezember 1909. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.





1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint monatlich. Der Jahrgang kostet Mark 20.—, nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND VIII.

Mit einer Tafel.





Leipzig, 1910.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des VIII. Bandes.

(Dezember 1909—Juli 1910.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.





Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. Dezember 1909. Heft 1.

Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromatgelatineschichten verursachten Veränderungen.

Von

Hans Mayer.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Aus den Sitzungsberichten der Königl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften in Prag.)

Einleitung.

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der Frage, ob es nicht möglich wäre, auf elektrischem Wege, nämlich aus den Messungen der Leitfähigkeit, die durch Belichtung in weichen Kaliumbichromat-Emulsionsgelatineschichten hervorgerufenen Gerbungsvorgänge näher zu verfolgen.

Die Gerbung der Gelatine spielt, wie bekannt, in der photographischen Praxis eine ganz hervorragende Rolle. Eine Reihe wichtiger photographischer Reproduktionsverfahren (insbesondere angeführt sei der Pigmentdruck, die Ozotypie, die Heliogravüre) beruhen auf der praktischen Anwendung von lichtempfindlichen chromsauren Salzen zur Bildererzeugung auf Grund der durch Belichtung in dem beigefügten Reduktionsmittel (Gelatine oder Papier) bewirkten Gerbung.

Am meisten Interesse hat das Studium der lichtempfindlichen Chromsalze in Gegenwart von Gelatine als Reduktionsmittel; lichtempfindliche chromierte Gelatine wird durch die Einwirkung des Lichtes gegerbt, koaguliert, d. h. verliert mehr oder minder je nach dem Belichtungsgrad ihre Löslichkeit in Wasser, ihr Quellungsvermögen als organisches Kolloid, verwandelt sich aus dem solartigen, löslichen Zustand in ein unlösliches Gel.

Die Vorgänge der Gerbung der Gelatine sind wohl in theoretischer Beziehung noch vielfach nicht vollends erschlossen, doch haben die neueren Forschungen auf dem Gebiete der allgemeinen Kolloidchemie viel zur Klärung und zum besseren Verständnis der hier statthabenden Prozesse beigetragen.

Die Gelatine als Emulsionskolloid.

Die Gelatine, welche in die Gruppe der sogenannten Emulsionskolloide gehört, bildet im Wasser ein kolloidales, mikroheterogenes Sol, dessen disperse Phase ebenfalls flüssig wie das Dispersionsmittel ist. Während die Hydrosole der Metalle und Metallsulfide bereits durch Zusatz von geringen Elektrolytmengen koaguliert werden, zeigt die Gelatine, als Repräsentant der von J. Perrin[1]) auch als hydrophil bezeichneten Hydrosole,[2]) ein viel stabileres Verhalten im Hydrosolzustand und ist gegen Elektrolytzusatz unempfindlich; diesen typischen Unterschied zwischen den kolloidalen Lösungen in bezug auf die Koagulierbarkeit führt Wolfgang Ostwald[3]) nur auf den Aggregatzustand der dispersen Phase zurück, worauf auch bereits Quincke in seinen diesbezüglichen Studien hingewiesen hat. Die Emulsionen von Kolloiden haben im Gegensatz zu den Suspensionen, bei welchen die disperse Phase fest in ultramikroskopischer Verteilung ist, eine bedeutend höhere innere Reibung als jeder der beiden Bestandteile für sich;[4]) auf dieser Verschiedenheit, in bezug auf die Reibungsverhältnisse, dürfte wohl die schwerere, resp. leichtere Koagulierbarkeit der Hydrosole beruhen.

Die elektrische Kataphorese.

Für die richtige Beurteilung des Koagulationsvorganges ist es von besonderem Interesse, auch die bisherigen Versuchsergebnisse der allgemeinen elektrischen Kataphorese kennen zu lernen. Schon vor fast 100 Jahren beobachtete Reuß[5]) die elektrische Überführung oder Kataphorese von Partikelchen, und G. Wiedemann[6]) stellte später auf experimentellem Wege die Gesetze der elektrischen Endosmose fest. Ein nicht zu schwacher elektrischer Strom besitzt die Fähigkeit, einen Transport, eine relative räumliche Verschiebung des festen, in Form eines feinen Pulvers verteilten Körpers gegen die eingeschlossene Flüssigkeit hervorzurufen. Die Wanderungsrichtung zeigte sich bei verschiedenen Suspensionen ungleich; es trat sowohl Bewegung nach der Anode als auch nach der Kathode ein. So fand Quincke, daß die im Wasser verteilten Körper meist zur Anode wandern, im Terpentinöl jedoch zur Kathode; es zeigt sich also hier der bestimmende Einfluß des Materials der beiden sich berührenden Körper auf die Richtung der Fortführung.

Zur Erklärung der elektrischen Endosmose, sowie der Wanderung

suspendierter Teilchen nimmt Quincke an, daß sich in derartigen heterogenen Systemen die beiden Bestandteile an ihrer Oberfläche elektrisch laden, und zwar ladet sich bei wässerigen Flüssigkeiten der feste Anteil negativ, die angrenzende Flüssigkeit positiv. Ist ein derartiges System in einen Stromkreis eingeschaltet, so wird das negativ geladene Partikelchen suchen, zur Anode zu gelangen, während die positiv geladenen Teilchen der Flüssigkeit zur Kathode strömen.

C. Barus und E. A. Schneider,[7]) W. R. Whitney und J. C. Blake[8]) und andere beschäftigen sich mit Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der kolloidalen Lösungen, und alle diese Versuche ergaben, daß immer eine gewisse, wenn auch sehr geringe Leitfähigkeit vorhanden ist; die Frage, ob diese Leitfähigkeit mit der Bewegung der geladenen Partikelchen zu einer der Elektroden oder in den vorhandenen geringen Mengen von Elektrolyten ihre Ursache hat, ist nicht völlig entschieden, doch neigen die Ansichten im allgemeinen mehr der Annahme des letzterwähnten Grundes zu.

Über die Koagulation von Kolloiden im Zusammenhang mit den vorerwähnten elektrischen Forschungen.

Verfolgt man die verschiedenen experimentellen Tatsachen über die Koagulation kolloidaler Lösungen, so lassen gewisse Anzeichen einen Zusammenhang des Vorganges mit den vorerwähnten elektrischen Eigenschaften der Partikelchen erkennen.

Wie erwähnt, bewirken Elektrolytzusätze bei gewissen kolloidalen Solen Fällung; andererseits zeigte es sich, daß die Intensität der Fällungswirkung mit steigendem Dissoziationsgrad wächst.

Die Konvektion der Teilchen im Stromgefälle (bei Suspensionen und Kolloiden) deutet ferner auf das Bestehen einer elektrischen Potentialdifferenz, einer bestimmten Ladung der Teilchen gegen das Medium hin.

W. B. Hardy[9]) wies nach, daß gewisse Elektrolytzusätze das Vorzeichen des Wanderungssinnes, daher auch die Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium ändern können; so zeigte sich bei Eiweiß in alkalischer Lösung Kataphorese mit einer Wanderung der Teilchen nach der Anode, in saurer Lösung trat Konvektion zur Kathode ein; es muß also angenommen werden, daß die Partikelchen in alkalischer Lösung negative, in saurer positive Ladung besitzen, während die Flüssigkeit jeweils entgegengesetzt geladen

ist. Bei neutralen Lösungen besteht zwischen Flüssigkeit (Wasser) und Teilchen beinahe keine Potentialdifferenz, beide sind „isoelektrisch“. Dieser Punkt ist nun nach Hardys Annahme für jedes von großer Wichtigkeit, da bei Annäherung an ihn die Beständigkeit des Hydrosols abnimmt; wenn er erreicht ist, tritt Koagulation durch Elektrolyte ein. Die Kolloide sind am labilsten, wenn ihre Teilchen in keinem elektrischen Gegensatze zum Medium stehen.

Hardy gibt den bezüglich der Fällungswirkung von Elektolyten aufgefundenen Gesetzen folgenden Ausdruck:

„Das Fällungsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit eines seiner Ionen bestimmt. Das vorherrschende Ion ist entweder das negative oder das positive, je nachdem die Kolloidteilchen sich in einem Potentialgefäße stromab- oder stromaufwärts bewegen. Das koagulierende Ion hat immer entgegengesetzte elektrische Ladung als das Teilchen.“

G. Bredig[10]) bildete die von Hardy begründete elektrische Koagulationstheorie weiter aus, indem er auf den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander und ihrer Potentialdifferenz hinwies. Schon Helmholtz[11]) zeigte, daß jede Änderung der elektrischen Energie eine gleich große Änderung der Oberflächenenergie entspricht, und wandte seine mathematische Deduktion auf das sogenannte Lippmannsche Phänomen an, wobei sich beim System Quecksilber—Schwefelsäure[12]) eine Beziehung zwischen elektrischen Ladungen und Oberflächenspannungen finden ließ; es besteht die Beziehung:

$$- s \cdot \partial \gamma = \varepsilon \cdot \partial \pi,$$

wo s die Fläche, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, π die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit, ε die elektrische Ladung des Quecksilbers bedeutet; es ist weiter:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \pi} = - \frac{\varepsilon}{s}.$$

Wird nun $\frac{\partial \gamma}{\partial \pi} = 0$, erreicht also die Oberflächenspannung ein Maximum, so besitzt das Quecksilber nach Helmholtz keine elektrische Ladung.

Aus diesen angedeuteten Gesetzmäßigkeiten läßt sich nun folgern, daß bei dem isoelektrischen Punkt Hardys (der die größte Unbeständigkeit des Kolloids charakterisiert) nach der Helmholtzschen Betrachtung die gegenseitige Oberflächenspannung ein Maximum erreicht; es ist daher leicht verständlich, daß gerade unter dem

Einfluß dieser maximalen Oberflächenspannung die Kolloidpartikelchen einer Verkleinerung ihrer Oberfläche zustreben, welche eben durch die Zusammenflockung (Koagulation) bewirkt wird. Es handelt sich demnach bei der Koagulation wahrscheinlich um eine kapillarelektrische Oberflächenverkleinerung, welche um so schneller verläuft, je größer durch Verminderung der Potentialdifferenz unter gleichzeitiger Adsorption die Oberflächenspannung der Suspension gegen das Medium wird.

Nach diesen vorausgeschickten theoretischen Betrachtungen über die Koagulationsvorgänge soll nun an die nähere Erörterung der ausgeführten Messungen und zur Besprechung der Beobachtungsresultate geschritten werden.

Die Versuchsanordnung.

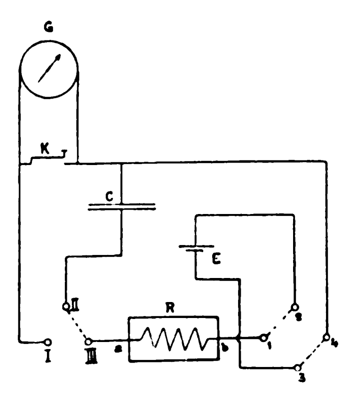
Aus den angestellten Vorversuchen ergab sich der galvanische Widerstand einer lichtempfindlichen (unbelichteten) Chromatgelatineplatte (6 × 9 cm) in der ungefähren Größenordnung von $10^9\,\Omega$ in evidenter Abhängigkeit von dem jeweiligen Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre und der herrschenden Temperatur, beides wesentliche Einflüsse, auf deren Bedeutung später näher eingegangen werden möge. Angesichts dieser bedeutenden galvanischen Widerstände der Schichten erwies sich in Anbetracht der zur Verfügung stehenden Mittel am geeignetsten nachangeführte Meßmethode: Ein Kondensator C werde während der Zeit t durch eine Stromquelle von konstanter elektromotorischer Kraft E über den zu messenden Widerstand R der Chromatplatte geladen und die Ladungselektrizitätsmenge durch ein ballistisches Galvanometer gemessen. Die durchgeführten Versuche haben vornehmlich qualitativen Wert, denn es handelte sich vor allem darum, festzustellen, in welcher Weise die elektrische Leitfähigkeit derartiger lichtempfindlicher Chromatgelatineplatten unter dem Einfluß der Belichtung sich ändert, resp. ob sich aus den Veränderungen des galvanischen Widerstandes die chemischen Zersetzungs- und Umwandlungsvorgänge (Gerbungserscheinungen) in der Schicht näher verfolgen lassen, und daraus Schlüsse auf den Belichtungsgrad gezogen werden können.

Die Versuchsanordnung veranschaulicht Figur 1. Der Kondensator wurde während der Zeit t geladen (nach jeder Messung wurde der Strom kommutiert, um den Einfluß der Polarisation auszuschalten) und mit Hilfe des Quecksilberumschalters I II I III in das ballistische Galvanometer (System Deprez-d'Arsonval) entladen. Der Schlüssel

K diente dazu, um die bewegliche Galvanometerspule kurz zu schließen und so eine möglichst rasche Dämpfung und Rückkehr in die Ruhelage zu bewirken.

Bezeichnet R den galvanischen Widerstand der lichtempfindlichen Kaliumbichromat-Gelatineschicht, C die eingeschaltete Kapazität des Kondensators (0,1 bis 1 MF), V das jeweilige Potential an den Kondensatorbelegungen, E die elektromotorische Kraft der Batterie, I die jeweilige Intensität des Ladungsstromes, so gilt die Gleichung:

$$RI + V = E.$$



Figur 1.

Ferner ist die jeweilige Ladungsstromintensität ausgedrückt durch:

$$I = C\frac{dV}{dt}.$$

Durch Eliminierung von I ergibt sich:

$$RC\frac{dV}{dt} + V = E.$$

Durch weitere Umformung und nachherige Integration erhält man schließlich:

$$V = E + A \cdot e^{-\frac{1}{RC}t}.$$

Aus den Bedingungen für den Anfangszustand ($t = 0$ und $V = 0$) erhält man für die Konstante den Wert $A = -E$, so daß die Gleichung die Form annimmt:

$$V = E\left(1 - e^{-\frac{1}{RC}t}\right).$$

Bezeichnet man die zur Ladung des Kondensators auf das Potential V notwendige Elektrizitätsmenge mit Q, so besteht die Relation:

$$Q = \int_0^T I \cdot dt.$$

Durch Einführung des Wertes für I und nachherige Integration ergibt sich:

$$Q = EC\left[1 - e^{-\frac{T}{RC}}\right].$$

Die Elektrizitätsmenge Q kommt beim Umschalten auf I II im ballistischen Galvanometer zur Entladung, der bewirkte Ausschlag sei N.

Es gilt die Relation $Q = G \cdot N$, worin G die ballistische Galvanometerkonstante bedeutet; unter Berücksichtigung der früheren Gleichung für Q erhält man:

$$-GN + EC = EC \cdot e^{-\frac{T}{RC}}$$

und:

$$R = \frac{T}{C} \frac{-1}{\log \text{nat}\left(1 - \frac{GN}{CE}\right)}.$$

Zur Bestimmung der Galvanometerkonstante sei folgende Betrachtung durchgeführt. Der Kondensator (die Kapazität C_0) werde auf das bekannte Potential E geladen und durch das ballistische Galvanometer entladen, daher ist $C_0 E = G N_0$ worin N_0 den der Entladung entsprechenden Ausschlag des ballistischen Galvanometers bedeutet.

Weiter ist:

$$G = \frac{C_0 E}{N_0}.$$

Durch Einführung dieses Wertes ergibt sich:

$$R = \frac{T}{C} \frac{-1}{\log \text{nat}\left(1 - \frac{C_0 N}{C N_0}\right)} \tag{1}$$

als endgültige Formel für den gesuchten Widerstand der Kaliumbichromat-Gelatineschicht.

Für praktische Zwecke eignet sich zur Berechnung besser nachstehend vereinfachte Formel:

$$R = \frac{T N_0}{C_0 N} + \varrho, \tag{2}$$

worin ϱ einen unbedeutenden Korrektionsfaktor darstellt, der durch:

$$\varrho = \frac{T}{C} \frac{-1}{\log \text{nat}\left(1 - \frac{C_0 N}{C N_0}\right)} - \frac{T N_0}{C_0 N}$$

ausgedrückt ist.



Für unseren speziellen Fall, wo das Verhältnis $\frac{N}{N_0}$ die Werte 0,1 bis 1,0 hatte, genügt für ϱ der Wert $\varrho = -0{,}030 \cdot 10^9\,\Omega$.

Herstellung der lichtempfindlichen Chromatplatten.

Für die Herstellung der Chromatplatten wurde folgende Lösung verwendet:

96 g Aqua destill.
4 „ weiche Emulsionsgelatine
0,5 „ Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$).

Durch Erwärmung des Lösungsmittels auf ca. 40° wurde eine äußerlich homogene kolloidale Lösung von Kaliumbichromat-Gelatinehydrosol für den Guß der Platten erhalten;[13]) es wurden für den Guß mehrfach in Säuren und Seifenwasser gereinigte, nachher gut abgespülte und in einem staubfreien Raume getrocknete, einwandsfrei reine Glasplatten der Größe 9 × 12 cm verwendet. Die Glasplatten wurden mit Hilfe eines elektrischen Vorwärmers auf ca. 40° vorgewärmt und auf Justierbrettern mittels Libelle und Stellschrauben genau horizontal ausnivelliert. Auf eine Platte (Fläche 9 × 12 = 108 qcm) wurden mittels kalibrierter Pipette 5 ccm obengenannter 40grädigen kolloidalen Lösung bei gelbem Lichte in der Dunkelkammer aufgetragen und durch ein Glasstäbchen gleichmäßig auf der Fläche verteilt. Nach 10—15 Minuten (je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Dunkelkammeratmosphäre) trat so weit Erstarrung der aufgetragenen Chromatgelatineschicht ein, daß die Platte zum weiteren Trocknen auf einen Trockenständer in vertikale Lage gebracht werden konnte.

Die vollständige, äußerliche Austrocknung trat nach 10—12 Stunden ein. Der mittlere Teil der Platten war bei dieser Art des Trocknens tadellos rein und homogen, nur an den Rändern trat teilweise Kornbildung ein. Das gebildete Korn hatte wohl eine auffallende Ähnlichkeit mit kristallinischer Form, doch dürfte es sich hier vielleicht um ähnliche Gebilde handeln, wie bei den Bütschlischen Sphärokristallen, da durch mikroskopische Untersuchung ein mehr kugelförmiges Korn konstatiert wurde, und auch sonst eine Durchsetzung des Kristalles mit Gelatine sehr wenig wahrscheinlich ist.

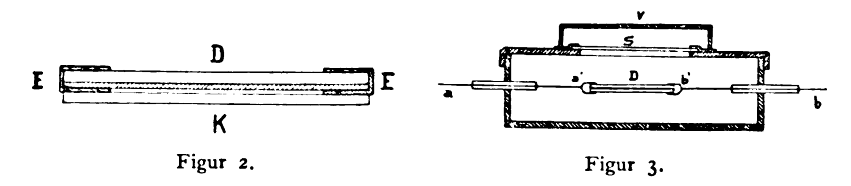
Platten, welche in horizontaler Lage belassen wurden, trockneten langsamer, und es zeigte sich auch in dem mittleren Teil stellenweise Kornbildung, was in der mangelhaften Konvektion der auf

der Platte lagernden feuchten Atmosphäre seine Ursache haben dürfte; bei vertikaler Lage beim Trocknen ist eine rasche und leichte Konvektion der feuchten Luft in vertikaler Richtung und mithin schnelleres Trocknen ermöglicht.

Im ganzen wurden 25 derartige lichtempfindliche Platten untersucht, welche in drei Serien (I. Ser. 1—12 St., II. Ser. 1—7, III. Ser. *a—f*) hergestellt wurden, um das Verhalten verschieden alter und unter verschiedenen Feuchtigkeitsverhältnissen hergestellter Platten verfolgen zu können.

Anordnung der lichtempfindlichen Platten bei der Messung.

Sämtliche nachbeschriebene Manipulationen mit den lichtempfindlichen Platten wurden in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte, welches sich als wirkungslos selbst bei mehrstündiger Einwirkung



Figur 2. Figur 3.

auf die Chromatgelatine erwies, vorgenommen. Die einheitliche Größe der Platten betrug 90 × 63 mm. Die lichtempfindliche Chromatgelatineschicht ist als Kolloid infolge ihrer starken Quellfähigkeit außerordentlich hygroskopisch; geringe Schwankungen der Luftfeuchtigkeit bewirken bereits merkliche Sprünge in dem galvanischen Widerstandswert.

Um den störenden Einfluß der Schwankungen der Luftfeuchtigkeit während der Messung auszuschalten, wurde für einen luftdichten Abschluß der zu untersuchenden Schicht gesorgt. Die Anordnung der lichtempfindlichen Chromatschicht zeigt Figur 2. Die entsprechend zugeschnittene Platte trägt an den Enden Elektroden in Form von dünnen Stanniolfolien, welche in einem ca. 17 mm breiten Streifen auf der lichtempfindlichen Chromatschicht dicht aufliegen, und die nach der anderen lackierten Seite der Platte umgebogen sind, um zu den Klemmen zu führen. Über der Chromatgelatineschicht befand sich ein beiderseitig lackiertes Deckgläschen (*K*), die beiden Flächen (Platte und Deckgläschen mit den dazwischenliegenden Stanniolelektroden) wurden möglichst nahe aneinandergepreßt und an den Kanten durch Eintauchen in eine warme Paraffinauflösung

luftdicht vergossen.[14]) Alle reinen Glasseiten waren lackiert, wie bereits erwähnt, um eine Leitung der Glasoberfläche auszuschließen.

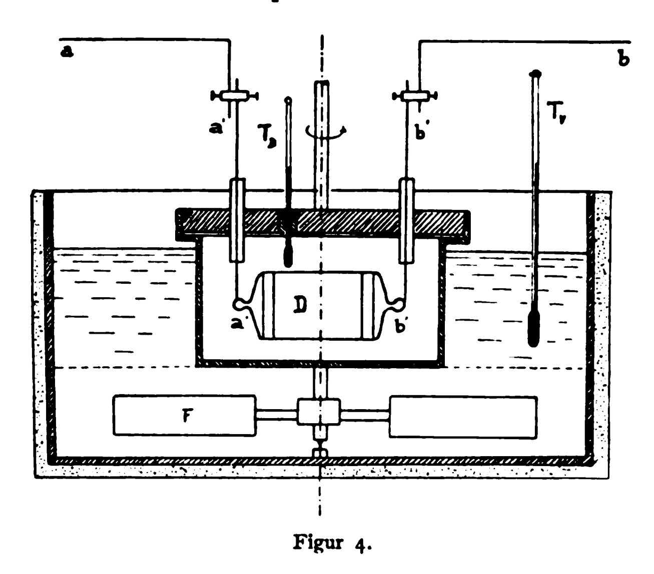
Auf den umgebogenen, außen befindlichen Teil der Stanniolelektroden wurden ebenfalls mit Stanniolfolie umwickelte dünne Zinkblechstreifen gelegt und durch flache Klemmen, an welche die Stromzuleitungsdrähte angelötet waren, angepreßt und hierdurch für die Messung derartig hoher Widerstände vollkommen hinreichender Kontakt erzielt.

Die derartig präparierte lichtempfindliche Platte wurde behufs Messung in einen innen mit schwarzem Papier austapezierten Holzkasten isoliert in gezeichneter Lage (Figur 3) suspendiert, in dessen Deckel das in der Figur angedeutete Glasfenster (15 × 22 cm) angebracht war, welches durch einen entsprechend auf Aksamitstreifen lichtdicht aufliegenden zweiten Verschlußdeckel geschlossen werden konnte. In die Seitenwände des Kastens führten durch breitere, horizontale, mit Isolationsmaterial gut ausgegossene Glasröhren die durchgezogenen Kupferzuleitungsdrähte *a b*. Die Platte wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte eingelegt und der Kasten durch den doppelten Verschluß lichtdicht verschlossen; durch Entfernung des Deckels *V* wurde die Belichtung zur gewünschten Zeit eingeleitet. Auf die Glasplatte konnten auch entsprechend große farbige Filter aufgelegt und so der Einfluß verschiedenfarbigen Lichtes untersucht werden. Die Temperatur im Innern des Kastens wurde an einem eingesenkten Thermometer in Zehntelgraden abgelesen, um bei Temperaturänderungen innerhalb einer längeren Serie von Messungen die nacherwähnte Temperaturkorrektion vornehmen zu können.

Bestimmung der Temperaturkoeffizienten für den unbelichteten und belichteten Zustand der Chromatplatte.

Wie bereits erwähnt, erwies sich die lichtempfindliche Kaliumbichromat-Emulsionsschicht für Temperaturschwankungen außerordentlich empfindlich in bezug auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit. Da mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die den Messungen unterworfene Chromatplatte nicht auf einer genügend konstanten Temperatur in den Grenzen[15]) zwischen 20 und 30° dauernd während der ganzen Vorbeobachtungen und der Belichtungszeit erhalten werden konnte, wurde zur experimentellen Ermittlung der Temperaturkoeffizienten der Schicht geschritten, um den Einfluß der während der Messung auftretenden Temperaturschwankungen

durch Reduktion auf eine einheitliche Grundtemperatur auszuschalten. Die für die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten angewandte Anordnung veranschaulicht Figur 4. Die zu untersuchende Chromatplatte befand sich in einem schmalen, prismatischen Blechgefäß, welches durch einen lichtdicht aufliegenden Holzdeckel geschlossen war; die Zuleitungen zu den früher beschriebenen und sonst vollkommen analogen Elektroden der Platte bildeten stärkere Kupferdrähte, welche durch mit Siegellack ausgegossene Glasröhren führten und die Platte in freier Suspension in dem erwähnten Blechgefäß



Figur 4.

hielten. An dem eingesenkten Thermometer wurde die herrschende Innentemperatur in Zehntelgraden abgelesen. Dieses Blechgefäß befand sich bis zu einer genügenden Höhe in einem Ostwaldschen Thermostaten, so daß eine entsprechend konstante Temperatur der Platte während einer genügend großen Serie von Messungen erzielt wurde.

Mit steigender Temperatur wuchsen die Galvanometerausschläge, d. h. verminderte sich der galvanische Widerstand der Schicht analog wie bei Elektrolyten; es ist die elektrolytische Leitfähigkeit der Chromatgelatineschicht wahrscheinlich zum großen Teil auf das elektrolytische Dispersionsmittel des Emulsionskolloids zurückzuführen.[16])

Sämtliche Temperaturkurven zeigen einen kontinuierlichen stetigen Verlauf, woraus man auf einen in den entsprechenden Tem-

peraturgrenzen regelmäßigen Verlauf der Änderung der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung schließen kann.

Aus den Beobachtungsresultaten ergaben sich für den unbelichteten Zustand der Platte die Koeffizienten:

$$\alpha = 0{,}0772$$
$$\beta = 0{,}0125.$$

Für die belichtete Platte (46 % Belichtung):

$$\alpha = 0{,}0225$$
$$\beta = 0{,}0184.$$

Die Belichtung der Chromatplatte war eine derartige, daß hierdurch eine 46 %-Änderung des ballistischen Galvanometerausschlages (der für die Leitfähigkeit maßgebend ist) bewirkt wurde (bezogen auf die gleiche Grundtemperatur).

Beim abermaligen Erniedrigen der Temperatur zeigte die unbelichtete Chromatgelatine eine gewisse Hysteresis der elektrischen Leitfähigkeit, indem eine teilweise bleibende Erhöhung der Leitfähigkeit anhielt. Diese Hysteresiserscheinung dürfte mit den durch die Temperatursteigerung beeinflußten Quellungs- (resp. nachherigen Schrumpfungs)-Erscheinungen der kolloidalen Schicht zusammenhängen.

Einfluß der Belichtung auf den galvanischen Widerstand der Chromatgelatineschicht.

An der lichtempfindlichen Platte wurde vorerst eine Reihe von Messungen des galvanischen Widerstandes in unbelichtetem Zustand vorgenommen und Temperaturschwankungen durch entsprechende Reduktion auf die Grundtemperatur von 20° eliminiert. Es zeigte sich, daß eine neue unbelichtete Platte (durch die Einwirkung des Stromes) wahrscheinlich infolge der in der Schicht (als Elektrolyt) auftretenden Polarisation eine zeitliche allmähliche Erhöhung des galvanischen Widerstandes erfährt; bei jeder Messung wurde der Strom kommutiert.

Der Widerstand nahm zuerst rasch zu, doch wurde das Sinken des Ausschlages immer allmählicher, und derselbe näherte sich zumeist innerhalb mehrerer Stunden ziemlich konstanten Werten. Sobald nur bereits ein geringes weiteres Sinken, also ein hinreichend stationärer Zustand eintrat, wurde die Belichtung zur Verfolgung der weiteren Wirkung auf den galvanischen Widerstand eingeleitet.

Die auftretende Polarisation dürfte wohl nicht die einzige und alleinige Ursache der Abnahme der Leitfähigkeit sein; man kann vielmehr als weitere Möglichkeit der Erklärung dieses zeitlichen,



anfänglichen Sinkens der Leitfähigkeit ein fortgesetztes, inneres Austrocknen (eine Schrumpfung) der Chromatgelatineschicht annehmen, wobei die der Schicht entweichende Feuchtigkeit sich möglicherweise in dem durch die eingeklemmten Stanniolelektroden (zwischen Schicht und Deckgläschen) geschaffenen Raume sammelt oder von dem Lack und Stanniol absorbiert wird.

Die ursprünglichen (Anfangs)-Galvanometerausschläge waren bei frischen (neuen) Platten verschieden hoch (zwischen 20—200 und höher) und richteten sich wesentlich nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre in der Dunkelkammer, bei welcher der luftdichte Abschluß durch den Paraffinverguß vorgenommen wurde; an Regentagen mit großer absoluter Feuchtigkeit waren die Anfangsausschläge höher als an relativ trockenen Tagen.

Diese Einwirkung der Feuchtigkeit ist durch das außerordentlich hohe Quellungsvermögen der Gelatine als Emulsionskolloid begründet; wie bekannt, besitzt Gelatine ein besonderes Absorptionsvermögen gegenüber Flüssigkeiten, ohne daß hierdurch eine chemische Veränderung eintritt.

Aus den Resultaten der Kolloidforschung über die Quellungs- und Adsorptionsvorgänge erhellt, daß das Wasser (Dispersionsmittel) in den Kolloidgebilden nicht chemisch, also nach bestimmten Proportionen gebunden, sondern als hygroskopisches Wasser absorbiert ist, dessen Menge kontinuierlich von der Temperatur, der Dampfspannung und dem molekularen Bau des Kolloids — (der je nach der Bereitung, dem Alter usw. verschieden ist) — abhängt. Aus den Versuchen über die Entwässerung bei Kolloiden geht hervor, daß die Flüssigkeit, welche das Kolloidgewebe einschließt, sich nur teilweise durch Druck auspressen läßt, jedoch durch Verminderung des Dampfdruckes stetig verdampft, wobei der Gang der Entwässerung durch eine Isotherme von charakteristischem Verlauf dargestellt ist. Auch die Kaliumbichromatlösung ist mit der Gelatine nicht chemisch gebunden, sondern dürfte nach Art der molekularen Quellungserscheinungen auf eigentümliche Weise in der wabenartigen Struktur des Kolloidgebildes absorbiert sein. Die Ursache der Entstehung von Absorptionsverbindungen ist in erster Linie im physikalischen Verhalten der Kolloide zu suchen, wobei sich jedoch häufig eine an chemische Reaktionen gemahnende spezifische Wirkung der Kolloide erkennen läßt, so daß Biltz, um die gleichzeitig wirkenden Ursachen zu bezeichnen, welche diesen Adsorptionsvorgängen zugrunde liegen, eine Zustandsaffinität der Kolloide annimmt.

Die Vorgänge, welche sich in der Chromatgelatine infolge der Einwirkung des Lichtes abspielen, können nach folgenden chemischen Gesichtspunkten näher betrachtet werden.

Nach dem gegenwärtigen chemischen Standpunkte ist es wahrscheinlich, daß das Unlöslichwerden der Gelatine das Resultat der Reduktion des Bichromats zu Chromsesquioxyd ist; denn dieser Stoff gerbt tatsächlich die Gelatine viel besser als seine Salze.

Als erste Phase der Reaktion ließe sich folgende Gleichung annehmen:

$$K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2O + 3O. \qquad \text{(I)}$$

Das in Freiheit gesetzte Kali verbindet sich mit dem noch unzersetzten Überschuß an Bichromat zu Kaliummonochromat, das bei Gegenwart von Gelatine nur sehr wenig lichtempfindlich ist:

$$K_2O + K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4. \qquad \text{(II}$$

Das neutrale Chromat K_2CrO_4 kann auch auf die Gelatine im Lichte reagieren, aber nur äußerst langsam, um wahrscheinlich nach folgender Relation dieselben Zersetzungsprodukte zu geben:

$$2K_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2K_2O + 3O. \qquad \text{(III)}$$

Gebrüder Lumière fanden aus ihren Analysen, daß die Menge des gebildeten Chromsesquioxyds zwar mit der Dauer der Belichtung wächst, ihr aber nicht proportional ist, weil die Menge des unempfindlichen neutralen Chromats fortwährend zunimmt, und in dem Maße, als die Belichtung verlängert wird, verlangsamt sich die Reduktion des Bichromats.

Bezüglich des nach der Reaktion (I) frei werdenden Sauerstoffes kann man annehmen, daß derselbe entweicht. Man war ursprünglich der Ansicht, daß der Sauerstoff von der Gelatine absorbiert wird und an deren Gerbung teilnimmt, doch hat Eder nachgewiesen, daß die prozentuelle Zusammensetzung der Gelatine sich durch die Gerbung nicht ändert, was darauf hinweisen würde, daß sie keinen Sauerstoff absorbiert.

Eder nimmt weiter an, daß das erzeugte Chromsesquioxyd, Cr_2O_3, auf das überschüssige Bichromat reagiert unter Bildung von Chromchromat:

$$K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 = CrO_3 \cdot Cr_2O_3 + K_2CrO_4. \qquad \text{(IV)}$$

Infolge der äußerst komplizierten Reaktionen, welche mit dem durch Belichtung bewirkten Gerbungsvorgang der Gelatine verbunden sind, lassen sich hier nur mehr oder minder wahrscheinliche Hypothesen aufstellen.

Mit den Errungenschaften der modernen Kolloidforschung lassen

sich jedoch diese vom rein chemischen Standpunkt theoretisch noch nicht völlig geklärten Gerbungsvorgänge, wie so viele andere photochemische Probleme, unserem Verständnis näher bringen.

Kombiniert man mit der Erwägung, daß die Gelatine als organisches Emulsionskolloid sich in der Hauptsache den genauer studierten anorganischen Kolloiden nicht unähnlich verhalten dürfte, die von W. Biltz[17]) gefundene Gesetzmäßigkeit, daß das Koagulationsvermögen der Salze gegenüber kolloidalen Lösungen mit der Wertigkeit des Kations auffallend wächst, daß z. B. besonders Eisen- und Aluminiumsalze ein sehr starkes Fällungsvermögen für anorganische Kolloide zeigen, so lassen sich auch für die Vorgänge bei der Gelatinegerbung durch Lichteinwirkung interessante Schlüsse ziehen.

Die Tatsache, daß Eisenchlorid- und Aluminiumchloridlösungen, die besonders starkes Fällungsvermögen für anorganische Kolloide besitzen, kolloidales Hydroxyd (entstanden durch Hydrolyse dieser Chloride) enthalten, ist schon lange bekannt. Ferner teilt bereits Graham in seiner ersten Abhandlung über Kolloide mit, daß einige Kolloidlösungen durch andere Kolloide ausgefällt werden. Picton und Lindner[18]) fanden weiter, daß nur solche Kolloide sich ausfällen lassen, welche unvermischt innerhalb ihrer Lösungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nach entgegengesetzten Richtungen wandern, also entgegengesetzte elektrische Ladungen aufweisen. Lottermoser[19]) bestätigte diesen Befund für verschiedene Kolloide, und auch aus den Versuchen von Biltz und Spring geht hervor, daß sich entgegengesetzt geladene Hydrosole auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitig aus ihren Lösungen als gemischte Gele ausfällen lassen.[20])

Biltz verwendete bei seinen Versuchen über die gegenseitige Beeinflussung von kolloidal gelösten Stoffen auch kolloidale Lösungen von Chromhydroxyd, welches von ihm als positiv geladenes Hydrosol gefunden wurde.[21])

Die Ermittlung Springs, daß Lösungen von Salzen höherwertiger Metalle nicht optisch leer[22]) sind, besagt, daß in ihnen hydrolytisch abgeschiedenes Hydroxyd kolloidal gelöst ist. Biltz hat nun verallgemeinernd bewiesen, daß die kolloidalen Hydroxyde als solche ein ausgeprägtes Fällungsvermögen für negativ geladene Hydrosole besitzen, und hat daraus gefolgert, daß das spezifisch hohe Fällungsvermögen von Salzlösungen mit höherwertigem Kation auf nichts anderem als auf dem Fällungsvermögen eben der in ihnen

enthaltenen Hydroxyde beruht. Gleichzeitige Fällungswirkung von Elektrolyt und Kolloid superponieren sich; in vielen Fällen ist eine scheinbar nur vom Elektrolyt ausgeübte Wirkung mit auf Rechnung des in der Elektrolytlösung vorhandenen kolloidalen Stoffes zu setzen.

Nach den Grundtatsachen der Kolloidchemie kann die Gelatine in Gegenwart der Kaliumbichromatlösung als ein negativ geladenes Hydrosol gelten, und nach der eingangs erwähnten elektrischen Theorie kann man im Einklang mit den Resultaten von Biltz und Spring annehmen, daß das bei der Belichtung entstehende positiv geladene Kolloid des Chromhydroxyds eine Neutralisierung der negativen Ladung der Kolloidpartikelchen der Gelatine bewirkt. Unter gleichzeitiger Adsorption des ausfallenden Gels findet eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Gelatinepartikelchen durch die Verminderung der Potentialdifferenz zwischen Gelatine und Hydroxyd statt; die kolloidalen Teilchen streben einer kapillarelektrischen Oberflächenverkleinerung zu, es tritt Koagulation ein.

Die chemischen Vorgänge, welche zur Entstehung des kolloidalen Chromhydroxyds Anlaß geben, dürften sich nach folgender Gleichung an die früher erwähnten Reaktionen anschließen:

Das durch die Belichtung entstehende Chromsesquioxyd kann durch Aufnahme von Wasser in Oxydhydrat übergehen:

$$Cr_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows Cr_2(OH)_6,$$

doch ist es auch möglich, daß das „kolloidale Hydroxyd" nur eine Absorptionsverbindung von Chromoxyd, Cr_2O_3, und Wasser darstellt, also kein wirkliches Hydrat ist.[23])

Nimmt man als Produkt der chemischen Zersetzung bei der Belichtung der Kaliumbichromatgelatine Chromsuperoxyd an, so wäre ebenfalls durch Wasseraufnahme unter Bildung von Sauerstoff die Entstehung von kolloidalem Oxydhydrat möglich nach der Relation:

$$2\,CrO_2 + 3\,H_2O = Cr_2(OH)_6 + O,$$

der frei werdende Sauerstoff entweicht.

Setzt man voraus, daß die elektrische Leitfähigkeit der Chromatgelatine größtenteils auf Rechnung des Elektrolyten ($K_2Cr_2O_7$ + aqua) zu setzen ist, und nimmt man weiter an, daß durch die Belichtung ein Teil des Kaliumbichromats zu Chromsesquioxyd (resp. Hydroxyd) reduziert wird (dessen positive Ladung bei der Gerbung durch die negativ geladenen kolloidalen Partikelchen der Gelatine neutralisiert wird), so fließt daraus keine Verminderung der Leitfähigkeit, falls

man zuläßt, daß durch das freigewordene Kaliumoxyd (resp. Hydroxyd) eine äquivalente Menge von Monochromat gebildet wird, denn dieses hat im Gegenteil noch eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die äquivalente Menge des Bichromats.[24])[25])

Diese merkwürdige Abweichung verdient wohl eingehendes Studium; vielleicht ließe sich durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Chromatgelatine, welche verschiedene äquivalente Mengen von Bichromat beigemischt enthält, ein Weg zur Beantwortung dieser Frage finden, denn man kann a priori die bezüglich der Leitfähigkeit bei Lösungen geltenden Resultate nicht ohne weiteres auf in Kolloiden absorbierte Elektrolyte applizieren. Jedenfalls behalte ich mir die eingehende Untersuchung des Problems von dieser Seite her noch vor. (Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Beitrag zu einer Theorie des Reifungsprozesses der Silberhaloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 1 Figur.

Unter dem Reifen des Silberhaloids versteht man die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Silberhaloids durch längeres Erwärmen, Kochen usw. Die große praktische Bedeutung des Reifungsprozesses kam erst völlig zur Geltung bei der Anwendung der Silberhaloid-Gelatineplatten, so daß einige Autoren der Gelatine die leitende Rolle beim Reifen zuschrieben.

W. Ostwald[1]) nimmt an, daß das Silberhaloid mit der Gelatine langsam eine Verbindung bildet. Diesem Umstande kann die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zugeschrieben werden.

R. Luther[2]) meint, daß die Ursache der Reifung in der Bildung des Silbersubhaloids durch die Reduktion der Gelatine liegt.

G. Quincke[3]) sieht die Ursache der Reifung in der Bildung einer „Schaumstruktur“ von „ölartigem Bromsilberleim“. Für diese Strukturauffassung der Silberhaloidkörner spricht nach Lüppo-Cramer[4]) V. Bellachs mikrometrische Untersuchung,[5]) welcher beim Trocknen einer Ederschen Emulsion bei einem Korn eine Zusammenziehung von $0{,}67 \times 10^{-6}$ qmm bis 57×10^{-6} qmm beobachtete.

Nach S. E. Sheppard und C. E. K. Mess[6]) hängt das Reifen von der Bildung von mitschwingenden Systemen (Resonatoren) durch die Gelatinestruktur ab, und von der durch die Gelatine geförderte Bildung eines intermediären Reduktionsproduktes. In einer Ab-

handlung „Beitrag zu der Photochemie der Silber(sub)haloide"[7]) habe ich schon auf den Umstand hingewiesen, daß die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Silberhaloids auf die elektromagnetische Lichtresonanz zurückzuführen ist. Wenn man dabei den Reifungszustand, worin sich das Silberhaloidbe findet, in Betracht zieht, so erleidet dieses Resultat keine Änderung, während kein einziger Grund vorliegt, die Bildung eines zweiten, neuen Resonators durch die Reifung anzunehmen.

Die von K. Schaum und W. Braun[8]) beobachtete Reifung von bindemittelfreiem Silberbromid zeigt weiter die Unhaltbarkeit aller dieser Theorien genügend an. Dabei verwirft Lüppo-Cramer[9]) auf Grund von einer Reihe von experimentellen Untersuchungen die vorausgesetzte reduzierende Wirkung der Gelatine.

Die Beobachtung einer Kornvergrößerung, welche stets mit der Reifung des Silberhaloids verbunden ist, war der Grund, daß R. Ed. Liesegang[10]) darin die Ursache des Reifungsprozesses sah. Auch J. M. Eder[11]) meint, daß die Reifung des Silberbromids an eine Umsetzung der pulverartigen Stasschen Bromsilbermodifikation in die körnige gebunden ist und führt die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit auf die Bildung von labileren, größeren Molekulkomplexen zurück.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß in einer und derselben gereiften Emulsion die größeren Silberhaloidkörner lichtempfindlicher sind als die kleineren Silberhaloidkörner (siehe unten), aber wenn man verschiedene Emulsionen gegenseitig vergleicht, so besteht kein Zusammenhang zwischen der Korngröße des Silberhaloids und der Lichtempfindlichkeit. So zeigt die Radiobromplatte Guilleminots bei einer sehr hohen Lichtempfindlichkeit (ung. 18° Scheiner) unter dem Mikroskop ein feineres Korn als eine sehr große Anzahl weniger lichtempfindlicher Platten. Auch ist mit diesen beiden Theorien die Beobachtung in Widerspruch, daß bestimmte Lösungsmittel für das Silberhaloid die Reifung in stärkerem Maße fördern als andere, wobei die Kornvergrößerung doch nicht weniger schnell geschieht. Die Annahme der Bildung einer neuen Silberhaloidmodifikation könnte wohl das Auftreten einer bestimmten Erhöhung der Lichtempfindlichkeit, aber nicht die große Variabilität der Lichtempfindlichkeit bei den verschiedenen Emulsionen erklären.

Ein ganz neuer Gesichtspunkt wurde von Lobry de Bruyn[12]) in seiner Reifungstheorie eröffnet. Er erklärte die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit durch die erhöhte Lichtabsorption der gereiften Emulsionen. Diese Lichtabsorption wurde dadurch konstatiert, daß die Emulsionen beim Reifen immer mehr opak wurden. Ohne Zweifel hat Lobry de Bruyn hiermit einen bedeutenden Faktor für

die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit, welcher nicht bestritten werden kann, festgestellt. Zwei Erscheinungen jedoch sind die Belege für die Tatsache, daß nicht allein diesem Umstande die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zuzuschreiben ist.

a) Wenn man einen wenig gereiften Diapositionsfilm und einen gereiften Bromsilber-Gelatinefilm nimmt, so zeigen beide den Röntgenstrahlen gegenüber keine Spur von Absorptionsunterschied der Röntgenenergie, wie dieses sich nach der Entwicklung einer unter beiden sich befindlichen hochempfindlichen Bromsilber-Gelatineplatte herausstellt. Trotzdem besitzt der gereifte Bromsilber-Gelatinefilm eine ungefähr 30 mal höhere Lichtempfindlichkeit als der wenig gereifte Bromsilber-Gelatinefilm.

b) Wenn man eine gereifte Bromsilber-Gelatineplatte mit Wasser befeuchtet, so wird die Lichtabsorption erhöht. (Die Ursache liegt in der Verringerung des Brechungsindexes der Gelatine, wodurch der Unterschied der Brechungsindizes zwischen Gelatine und Silberhaloid erhöht wird.) Statt der erwarteten erhöhten Lichtempfindlichkeit der Platte ist diese, wie es sich nach der Exposition unter einem Sensitometer zeigt, stark verringert.

Man kann also sagen, daß die Ursache der Reifung des Silberhaloids einem noch unbekannten Faktor zugeschrieben werden muß.

Es ist bekannt, daß die Reifung immer mit einer Kornvergrößerung des Silberhaloids verbunden ist, und daß sie von einer Anzahl Stoffe, z. B. Alkalihaloid, Ammoniumkarbonat, Ammoniak usw., welche Lösungsmittel für das Silberhaloid sind, bedeutend beschleunigt wird. So wird für die Bereitung von außerordentlich feinkörnigen, unempfindlichen Emulsionen ein Übermaß von Bromid soviel wie möglich vermieden. J. Gaedicke[13]) nimmt für die sogen. kornlose Emulsion genau äquivalente Quantitäten Silbernitrat und Kaliumbromid und fügt, zur Vermeidung eines eventuellen geringen Übermaßes an Silbernitrat, ein wenig Kaliumchlorid hinzu. Andererseits gibt Debenham[14]) sogar das Doppelte der theoretischen Quantität Bromid an, zur Erhaltung einer hochempfindlichen Emulsion.

Die große Rolle, welche die Lösung des Silberhaloids beim Reifungsprozeß spielt, zeigt sich wohl am besten bei der Reifung des Silberjodids. Lüppo-Cramer[15]) bemerkt, daß Substanzen, wie Ammoniak, welche die Reifung des Silberbromids und -Chlorids so bedeutend beschleunigen, beim Silberjodid, welches eine viel geringere Löslichkeit zeigt, über einer bestimmten Korngröße fast ohne Einfluß sind. Nur ein doppeltes Übermaß von Alkalijodid gegenüber der theoretischen Quantität gab eine schnellere Reifung.

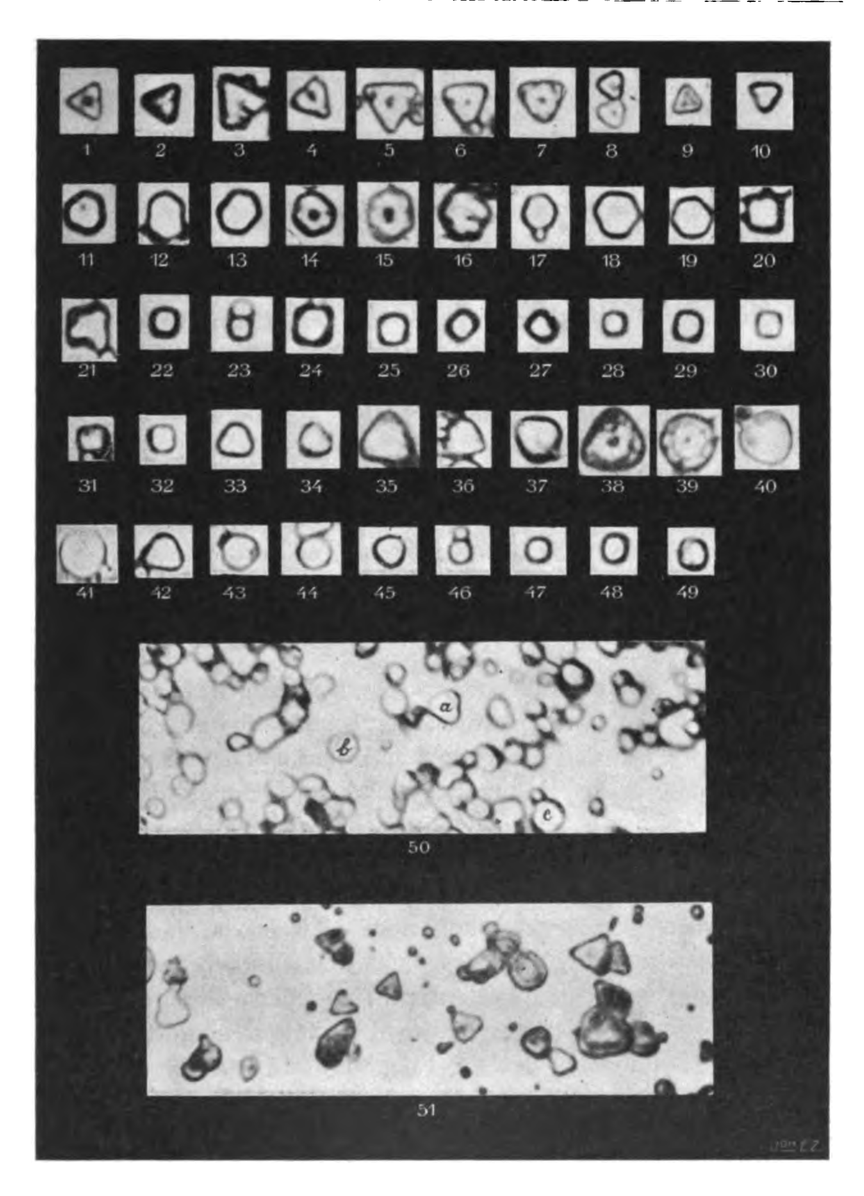
Von Bedeutung ist die Entdeckung von K. Schaum und V. Bellach,[16] Dyer,[17] Lüppo-Cramer[18] und anderen, daß die Kornvergrößerung oft eine Kristallisation des Silberhaloids ist.

Eine Kristallbestimmung des gereiften Silberhaloidkristalles ist mir wegen seiner äußerst geringen Dimension nicht gelungen. Nach K. Schaum[19] beträgt die Dimension dieser Körnchen 5—9 μ. Da eine Dimorphie des Silberbromids unbekannt ist und es in allen bekannten Kristallformen im regulären System kristallisiert, habe ich versucht festzustellen, ob die gereiften Bromsilberkriställchen auch unter dieses System zu ordnen sind.

Lüppo-Cramer war so freundlich, und ich sage ihm hier dafür meinen Dank, mir eine Anzahl seiner Mikrophotogramme (1000-fache lin. Vergrößerung) von gereiften Silberhaloidkörnern einiger hochempfindlicher Platten aus dem Handel zur Verfügung zu stellen, welche von einer Kamera noch $3^1/_2$ mal vergrößert wurden, so daß eine 3500-fache lin. Vergrößerung resultiert, welcher die nachstehenden Figuren entnommen sind.

Es muß noch bemerkt werden, daß weder das Mikrophotogramm noch die direkte mikroskopische Beobachtung die vollkommene Kristallform zeigen, sondern das hauptsächlich der Umriß der Silberhaloidkörner sichtbar ist.

Die Kristalle 1—8 (Imperialplatte) zeigen deutlich die Umrisse des Tetraëders. Man sieht bei der größten Anzahl der Kristalle einen Kern, welcher besonders bei 9 gut zu sehen ist als ein eingeschlossener, gleichförmiger Kristall. Dasselbe kann man bei einer sehr großen Anzahl von Kristallen beobachten, wobei der Kristallisationsprozeß kurz unterbrochen oder plötzlich verändert ist. Vermutlich hat etwas derartiges beim Reifungsprozeß der Imperialplatte stattgefunden, besonders darum, weil eine große Anzahl andere von mir mikroskopisch untersuchter Bromsilberkriställchen aus anderen hochempfindlichen Platten von verschiedener Herkunft, dieses nicht zeigten. Ich fand den Tetraëder ebenfalls bei einer Anzahl anderer Platten, wie z. B. 10 ein Beispiel zeigt aus einer orthochromatischen Emulsion Smiths. Die Hemiëdrie der Bromsilberkriställchen ist noch besser zu sehen in den Kristallen 11—19, welche teilweise von einer Imperialplatte, teilweise von einer Smith-Platte herstammen. Diese Kristalle sind derartig geordnet, daß man zuletzt einen fast genauen Umriß des Oktaëders bekommt, wovon eine der Flächen mit der Fläche der Zeichnung zusammenfällt. Bei einigen unregelmäßigeren Formen, wie z. B. 12, 13, 14, 15 und 16 braucht man nur die Seiten wechselweise durchzuziehen, damit man zwei gleichzeitige Dreiecke bekommt.



Neben dieser Form zeigen 20—29 mit einbegriffen (Westendorp-Platte) und 30—32 (Perutz-Platte) einen deutlichen Umriß eines Hexaëders.

Eine auffallende Merkwürdigkeit bei diesen Kristallformen ist die geringe Schärfe der Ränder, welche wirklich nicht der ungenügenden Schärfe der Mikrophotogramme zugeschrieben werden kann, wie die Beispiele 33 (Smith-Platte), 34—41 (Imperialplatte),

42—45 (Apolloplatte), 46—48 (Westendorp-Platte) und 49 (Perutz-Platte) zeigen. Bei 39, 40, 41 und 44 kann man sogar kaum noch den einfachen oder doppelten Tetraëder erkennen.

Es handelt sich also beim Reifungsprozeß um einen Fall der Kristallisation mit konvexen Flächen und Kanten und dieses ist mit dem sehr hohen Brechungsindex der Silberhaloiden sehr wahrscheinlich die Ursache, daß man bei der mikroskopischen Untersuchung nicht den vollkommenen Kristall, sondern nur die Umrisse sieht. Bei einigen Platten, z. B. bei denen von Schleußner (siehe 50) treten fast ausschließlich runde Kristalle auf, wobei hier und da eine einzige Form, wie bei *a*, *b* und *c*, noch an einen Kristall erinnert. Diese konvexen Formen der gereiften Silberhaloidkörnchen sind gerade die Ursache, daß man sie öfters nicht als Kriställchen erkannt hat.

Außer diesen Mikrophotogrammen wurden noch eine Anzahl Emulsionen von verschiedener Herkunft mikroskopisch untersucht mit denselben Resultaten.

In ein anderes als das reguläre System können obengenannte Kristallformen schwerlich geordnet werden. Ich habe bei südafrikanischen Diamantkriställchen, welche bekanntlich ebenfalls regulär und mit konvexen Flächen kristallisiert sind, vollkommen dieselben Kristallumrisse wie die von gereiftem Bromsilber finden können.

Eine weitere Übereinstimmung mit dem Diamantkristall zeigen die Bromsilberkriställchen in der optischen Anomalie. Ich habe bei der mikroskopischen Untersuchung einer sehr großen Anzahl hochempfindlicher Bromsilber-Gelatineemulsionen von verschiedener Herkunft zwischen gekreuzten Nikols noch niemals ein einziges Bromsilberkörnchen gefunden, welches nicht doppeltbrechend war. Eine Untersuchung nach einem eventuellen Achselbilde ist bei den äußerst geringen Dimensionen der Kriställchen nicht gut möglich.

Hieraus kann man also die Folgerung ziehen, daß die Reifung mit einer Kristallisation des Silberhaloids verbunden ist, wobei Spannungen auftreten.

Wenn man dabei bedenkt, daß M. Carey Lea [20]) und später Meyers und Braun [21]) die direkte Zersetzung des Silberhaloids durch statischen Druck beobachtet haben, so kann man sagen, daß das unter Spannung sich befindende Silberhaloid labiler ist als das nicht gereifte Silberhaloid. In diesem Labilerwerden des Silberhaloids durch die auftretende Spannung bei der Kristallisation erblicke ich die Ursache der Erhöhung der Lichtempfindlichkeit, d. h. des Reifungsprozesses.

Die Reifung des Silberhaloids, welche durch ein Lösungsmittel und Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird, fängt also an mit einer Umsetzung des in der Gelatine in kolloider Form präzipitierten Silberhaloids im Silberhaloid-Kristalloid, welches sich in sehr feinen Kriställchen absetzt. Die Fortsetzung des Reifungsprozesses wird, wenn diese Umsetzung ungefähr fertig ist, eine teilweise Lösung einiger und eine teilweise Vermehrung anderer Silberhaloidkriställchen zur Folge haben müssen. Dies ist sehr gut zu beobachten bei 51, herstammend von einer hochempfindlichen Imperialplatte. Dabei sieht man, daß hauptsächlich die größeren Körnchen gute Kristallformen zeigen, während die kleineren Körnchen alle mehr oder weniger die Kugelform besitzen. Diese Auffassung stimmt mit der von J. M. Eder und J. Plener [22]) beobachteten höheren Lichtempfindlichkeit bei größeren Bromsilberkörnern, falls sie aus einer und derselben Emulsion herstammen, überein.

Eine bedeutende Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des in Gelatine emulsionierten Silberhaloids tritt beim Trocknen der Emulsion auf. K. Schaum [23]) konnte zeigen, daß die Dicke der Emulsionsschicht mit dem Feuchtigkeitsgehalt sich verändert. Während 24 Stunden wurde mit einer Zu- bzw. Abnahme des Wassergehaltes der Emulsion über H_2O, bzw. H_2SO_4, eine Ab- bzw. Zunahme in Lichtempfindlichkeit der Platte beobachtet: darauf traten Abweichungen auf, welche ohne eine nähere Untersuchung nach der gegebenen Reifungstheorie noch nicht erklärt werden können. Es ist klar, daß mit einer Abnahme des Wassergehaltes eine Schrumpfung der Gelatine verbunden ist, d. h. eine Erhöhung des statischen Druckes auf das Silberhaloid, wodurch die Labilität des Silberhaloidmoleküls erhöht wird. Trotz der erhöhten Lichtabsorption in einer mit Wasser befeuchteten Silberhaloid-Gelatineplatte, hat durch die verringerte Spannung die Stabilität des Silberhaloids so stark zugenommen, daß eine geringere Lichtempfindlichkeit auftritt.

Pseudo-Reifungsprozesse.

Lüppo-Cramer [24]) hat in einer interessanten Abhandlung über die Mercurijod-Gelatineemulsionen auf eine „Reifung" dieses Stoffes hingewiesen, die ihrem Wesen nach ein Übergang der gelben Modifikation in die rote war, welche letztere lichtempfindlicher ist als die erstere. Man kann diesen Reifungsprozeß schwerlich analog mit dem des Silberhaloids betrachten.

Eine andere Erscheinung, welche ebenfalls eine Reifung zu sein scheint, ist die von Köthner und Aeuer [25]) beobachtete Erhöhung

der Lichtempfindlichkeit von Jodsilber durch Silbernitrat, welche mit einer bedeutenden Kornvergrößerung verbunden sein kann. Meiner Ansicht nach ist hierbei die teilweise Bildung eines Doppelsalzes [26]) nicht ausgeschlossen, wobei das Silbernitrat die Rolle eines chemischen Sensibilisators und zu gleicher Zeit Oxydators spielt, wovon die Wirkung speziell für das Silberjodid von mir erklärt worden ist.[27]) Der Auffassung einer Reifung durch das Silbernitrat wird meiner Ansicht nach durch seine Reifungshinderung beim Silberbromid und -Chlorid widersprochen, während alle Lösungsmittel für diese beiden Salze auch, obwohl in geringerem Maße, Lösungsmittel für das Silberjodid sind.

Anmerkungen.

1) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1897. 402. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1903. **III.** 53.

2) R. Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie. 1899. 58.

3) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1905. 3.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Probl. 1907. 50.

5) Diese Zeitschr. 1905. **II.** 355.

6) Diese Zeitschr. 1909. **VII.** 26.

7) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Verslag v. d. Gew. Verg. der Wis- en Natuurk. Afd. van 30. Jan. 1909. 707.

8) Diese Zeitschr. 1904. **I.** 381. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904. 76.

9) Phot. Korresp. 1904. 164.

10) Phot. Archiv. 1895. 1.

11) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1903. **III.** 53.

12) Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas et de la Belgique XIX. 2me série. **IV.** 1900. 236. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1901. 596. — Chem. Zentralbl. 1900. 2. 888.

13) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1903. **III.** 26.

14) Arthur Müller, Theorie der Kolloide. 47.

15) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1905. 62.

16) Phys. Zeitschr. 1902. 177.

17) Photography. 1903. 457.

18) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1905. 60 u. 63. — Lüppo-Cramer, Phot. Probl. 1907. 51. — Phot. Korresp. 1903. 457.

19) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1903. 193.

20) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1893. 372.

21) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1898. 375.

22) Phot. Korresp. 1882. 306. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1903. **III.** 64.

23) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1903. 194.

24) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1903. 32.

25) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1907. 368.

26) Dammer, Handb. d. anorg. Chemie. 1894. **II.** 2. 810 und 811.

27) Koninkl. Akad. v. Wetensch. 1909. 718.

Über die Aktinität verschiedener elektrischer Bogenlampen für photographische Kopierzwecke.

Von
Paul Ritter von Schrott in Wien.

Mit 2 Figuren.

Es kommen gegenwärtig sehr verschiedenartige Lichtquellen für photographische Kopierzwecke in Betracht, welche bezüglich ihrer optischen Helligkeit, ihrer chemischen Wirksamkeit und der spektralen Zusammensetzung der entsendeten Lichtstrahlen einerseits und den Verbrauch des elektrischen Stromes andererseits große Verschiedenheiten aufweisen. Dabei spielt auch die sog. Ökonomie, d. i. der Wattverbrauch pro 1 HK., dieser Lampen eine nicht zu unterschätzende Rolle,[1]) da ja dieser Faktor die Kosten des Kopierprozesses in erheblichem Maße mitbestimmt.

Da die in jüngster Zeit zu hoher Vollkommenheit herangewachsene Quecksilberquarzlampe von Küch, sowie einige andere elektrische Lichtquellen in dieser Richtung bezüglich der Relation von chemischer zu optischer Helligkeit (sog. relative Aktinität),[2]) nicht genügend bekannt sind, so unterzog ich einige der für die Praxis wichtigen photographischen Kopierlampen einer neuerlichen vergleichenden Untersuchung. Während zur Messung der optischen Helligkeit der untersuchten Lichtquelle ein Photometer nach Leonhard Weber verwendet wurde, kamen zur Bestimmung der chemischen Wirksamkeit die in folgendem beschriebenen Methoden zur Anwendung.

Meistens bedient man sich zur Prüfung der chemischen Helligkeit verschiedener Lichtquellen des Skalenphotometers, sowie des Normalfarbenphotometers. In der photographischen Praxis hat sich das Vogelsche Seidenpapierphotometer eingebürgert, bei welchem zahlreiche Lagen von Seidenpapier stufenförmig übereinandergelegt werden. Die Absorptionskonstante derartiger Photometer ist meist 1,27. In der photographischen Praxis nimmt man an, daß die Skalenwerte derartiger Seidenpapierphotometer für verschiedenartige Lichtquellen konstant sind und man begnügt sich, ein Chlorsilber- oder Chromatnormalpapier in bestimmtem Abstand und während einer bestimmten Zeitdauer der Wirkung einer bestimmten Lichtquelle auszusetzen, die letzten Kopiergrade abzulesen und daraus den Aktinismus der verschiedenen Lichtquellen zu bestimmen. Die Berechnung beruht auf der Annahme, daß einem gerade noch wahrnehmbaren photographischen Effekte (Schwärzung) eine bestimmte Lichtmenge entspreche.



Ist die ungeschwächte Lichtstärke J, so wird durch n Schichten Seidenpapier von der Absorptionskonstanten c die Lichtmenge $\frac{J}{c^n}$ durchdringen. Eine Lichtmenge J' wird den Kopiergrad m deutlich machen und es besteht die Relation

$$\frac{J}{c^n} = \frac{J'}{c^m} \qquad J' = J c^{m-n}.$$

Als ich nach dieser Methode verschiedene Kopierlampen sehr verschiedenartiger Färbung untersuchte, konnte ich die Beobachtung machen, daß bei Verwendung einer elektrischen Glühlampe einerseits, einer elektrischen Bogenlampe oder einer Quecksilberdampflampe andererseits die Absorptionskonstanten für jede dieser Lichtquellen andere waren, weil augenscheinlich das kurzwellige violette Licht in höherem Maße vom Seidenpapier absorbiert wird, als das Licht von größerer Wellenlänge.

Die von mir verwendeten Seidenpapierphotometer besaßen für eine Scheinersche Benzinlampe bei Verwendung von Bromsilbergelatine mit Hervorrufung die Absorptionskonstante 1,283.

Da bei der Prüfung der praktischen Verwendbarkeit von Kopierlampen mit einer Benzin- oder Amylacetatlampe keine genügend starke, für Messungszwecke brauchbare Schwärzung von Auskopierpapieren zu erzielen war, so wählte ich eine 110 voltige Metallfadenlampe von 40,25 HK. Helligkeit bei einer Beanspruchung von 1,2 Watt pro 1 HK.

Diese sekundäre Lichteinheit ist genügend aktinisch, um Chlorsilber- und Bichromatpapiere in entsprechend kurzer Zeit grau resp. braun zu färben. Für eine derartige Lichtquelle hatte das Seidenpapier-Skalenphotometer unter Anwendung von Chlorsilber-Normalpapier die Absorptionskonstante 1,36. Für eine Bogenlampe mit rot leuchtender Effektkohle oder für eine gewöhnliche Bogenlampe 1,486; für weiße oder gelbe Effektkohlen 1,583. Für eine Quecksilberlampe 1,74.

Wie man sieht, steigt die Absorptionskonstante und somit der Skalenwert einer Ziffer des Seidenpapierphotometers wesentlich an, wenn man photographische Kopierlampen benutzt, die reich an intensiven violetten und ultravioletten Strahlen sind. Bei all diesen Versuchen war das Skalenphotometer mit einer sehr dünnen farblosen Glasplatte bedeckt, wie es in der photographischen Praxis üblich ist. Die Absorption derartiger Gläser setzt ungefähr bei der Wellenlänge λ 3000 ein und absorptiert von da an praktisch vollkommen die ultravioletten Strahlen kürzerer Wellenlänge. Die ultraviolette Strahlung der Quecksilberdampflampe sowie der elektrischen

Bogenlampe, welche reich an Strahlen kürzerer Wellenlänge sind, kommt somit in der photographischen Praxis nicht in Betracht. Ja die dickeren Spiegelscheiben gewöhnlicher Kopierrahmen lassen noch viel weniger ultraviolettes Licht durch. Immerhin ist die große Helligkeit der Quecksilberdampflampe und des Bogenlichtes im ultravioletten Teile so beträchtlich (s. Tabelle), daß dies bei der Berechnung des Skalenwertes des photographischen Seidenpapier-Skalenphotometers einen Einfluß nimmt, der bei praktischen Arbeiten nicht übersehen werden darf.

Als Normalpapier benutzte ich anfänglich Bunsensches Normal-Chlorsilberpapier, welches durch Schwimmenlassen von Salzpapier auf Silbernitrat hergestellt wird (s. Eders Handb. d. Photogr. II. Aufl., I. Teil, I. Hälfte, 1892, S. 386).

Da dieses Papier aber nach einigen Tagen durch Selbstzersetzung sich verändert und auch beim Erwärmen Störungen ergibt, verwendete ich in der Folge das von Eder angegebene Normal-Chlorsilberkaliumnitritpapier, dessen sich auch Professor Dr. Wiesner und seine Schüler mit Erfolg zu ihrer Aktinitätsbestimmung des Tageslichtes bedienten.[3])

Will man dieses lichtempfindliche Papier zur Helligkeitsbemessung von Lichtquellen mit einem Normalfarbenphotometer verwenden, so kann die Bunsensche Graufarbe bestehend aus 1 Teil Ruß mit 1000 Teilen Zinkoxyd [4]) nicht gut verwendet werden, denn bei der großen Empfindlichkeit des verwendeten photographischen Papieres läuft dieses so rasch an, daß die bis zur Annahme des Normalfarbtones erforderliche Zeit kaum genau abzulesen ist. Deshalb benutzte ich einen dunkleren Normalton, welcher auf 1000 Teile Zinkoxyd, 10 Teile Terpentinruß, der im Platintiegel 5 Minuten kalziniert worden war, enthielt und mit sehr dünner Gelatinelösung, welche nur 0,80 % Gelatine enthielt, angerieben und auf glatten Karton gestrichen war. Die Zeitdauer, welche unter sonst gleichen Umständen zur Erreichung des Normaltones notwendig ist, kann annähernd verkehrt proportional dem Aktinismus der Lichtquelle gesetzt werden. Dieses Verfahren wurde hauptsächlich zur Bestimmung der ultravioletten Strahlungsintensität verwendet.

Genau bestimmt man die relative chemische Helligkeit zweier Lichtquellen allerdings in der Weise, daß man sie in verschiedenen Distanzen auf das chemische Photometer einwirken läßt, bis diese in gleicher Zeit unter sonst gleichen Umständen gleiche Schwärzungen zeigen. Nach dem Entfernungsgesetze läßt sich dann leicht ihre relative chemische Helligkeit rechnen.

Daß man behufs genauer Ablesung bei Normalfarbenphotometern die Färbung durch Zwischenschaltung gelber oder grüner Gläser betrachtet, um die verschiedenen Kolorite zu dämpfen, ist bekannt.

Normalfarbenphotometer geben im allgemeinen genauere Resultate als die Skalenphotometer; immerhin aber sind die Anzeigen der Skalenphotometer unter Berücksichtigung des von mir auseinandergesetzten besonderen Verhaltens gegen verschieden farbige Lichtquellen für den Zweck der Untersuchung auf photographische Brauchbarkeit verschiedener Kopierlampen ausreichend.

Die gefundenen Resultate sind in beiliegender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Der Wattverbrauch der Lampen wurde einerseits unter Berücksichtigung der im leuchtenden Teile selbst verbrauchten Spannung angegeben, sodann aber auch unter Annahme der Einzelschaltung der Lampen in einem Netze von 110 Volt Spannung, wobei sich das Verhältnis zuungunsten jener Lichtquellen verschiebt, welche eine große Spannung nutzlos abdrosseln müssen. Für praktische Verwertung kommen also die Werte der 4. Kolonne in Betracht, und wurde die so errechnete Ökonomie auch für die anderen Werte zugrunde gelegt. Es muß jedoch bemerkt werden, daß bei Schaltung von 2 Bogenlampen in Serie die angegebenen Werte für deren Ökonomie auf die Hälfte herabsinken. Die Berechnung der 6. und 7. Kolonne „chemische Helligkeit" gestaltet sich folgendermaßen. Die sich ergebenden Werte der chemischen Intensität wurde auf eine Distanz der Lichtquelle vom Photometer von 1 m und die Expositionszeit von 1 Stunde umgerechnet. Die Zahlen gaben daher die relativen chemischen gesamten Intensitäten der angegebenen Lichtquellen. Naturgemäß sind die Werte für Chlorsilber- und Chromatpapier verschieden.

Zur Beurteilung der chemischen Wirksamkeit einer Lichtquelle ist die relative Aktinität von großer Wichtigkeit. Dieselbe ist der Quotient aus $\frac{\text{chemischer Helligkeit}}{\text{optische Helligkeit}}$, die relative Aktinität der Glühlampe wurde gleich 1 gesetzt.[5])

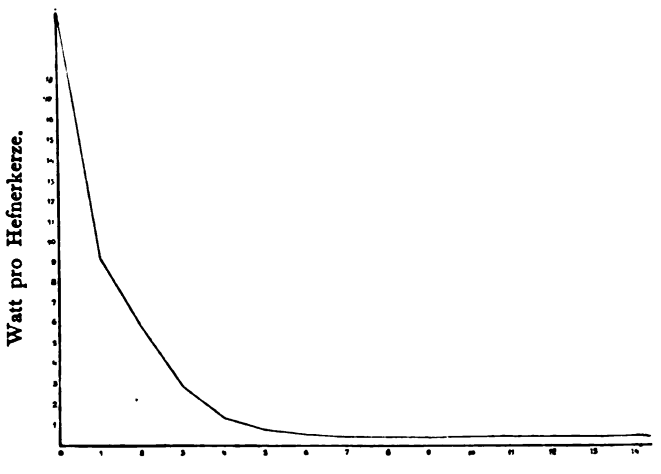
Man sieht, daß die Quarzlampe von Dr. Küch unter allen weitaus den ersten Rang einnimmt. Die 8. Kolonne stellt die Werte der chemischen Ökonomie dar. Wird die chemische Wirkung von 1 HK. der Glühlampe als Einheit angenommen, so läßt sich die chemische Ökonomie, d. h. der Wattverbrauch für die obige Einheit der chemischen Wirkung bei den anderen Lichtquellen leicht berechnen. Die Quarzlampe zeigt auch hier für Chlorsilberpapier

Lichtquelle	Gesamte Lichtintensität (optisch)	Wattverbrauch von Lichtquelle allein ohne Vorschaltwiderstand	Wattverbrauch von Lichtquelle + Vorschaltwiderstand, Spannung = 110 Volt	Ökonomie der Lichtquelle ohne Vorschaltwiderstand	Ökonomie der Lichtquelle + Vorschaltwiderstand	Chemische Helligkeit für 1 Stunde Exposition, 1 m Distanz		Relative Aktinität $\frac{\text{chemische}}{\text{optische}}$ Helligkeit, relative Aktinität der Glühlampe = 1	Chemische Ökonomie für Chlorsilberpapier, Glühlampe = 1; 1,2 Watt pro 1 HK.	Chemische Ökonomie für gelbes Pigmentpapier	Verlust der ultravioletten Strahlung durch Glas in %
						für Chlorsilberpapier	für gelbes Pigmentpapier				
Metallfaden-Glühlampe . . .	40,25	48,3	48,3	1,2	1,2	0,414	—	0,0103 = 1	1	—	—
Effektkohle, rot	1010	609	1650	0,602	1,63	58,2	18,3	5,6	0,243	0,82	50
Effektkohle, gelb	1990	595	1738	0,3	0,875	82,5	25	4	0,152	0,502	37
Gewöhnliche Bogenlampe . .	2500	990	2180	0,396	0,875	145	64,5	5,65	0,129	0,29	30
Effektkohle, weiß (blaustichig) .	1990	589	1628	0,297	0,845	320	6,1	15,6	0,045	0,24	25
Effektkohle, weiß (rotstichig) .	2940	600	1694	0,221	0,62	355	7,4	11,7	0,0445	0,214	45
Quecksilber-Dampflampe (gewöhnlich)	765	258	437	0,34	0,57	53	3,3	6,7	0,0715	1,15	—
Quecksilber-Dampflampe (Quarz)	1300	352	484	0,27	0,37	267	16,7	20,7	0,015	0,24	83

die günstigsten Werte. Bei Kopierprozessen mit Bichromatverfahren werden die Verhältnisse für die Quarzlampe ungünstiger, da das violette Licht derselben auf das gelbe Pigment in geringerem Maße zur Wirkung kommt.

Anzündeperiode der Quarzlampe.

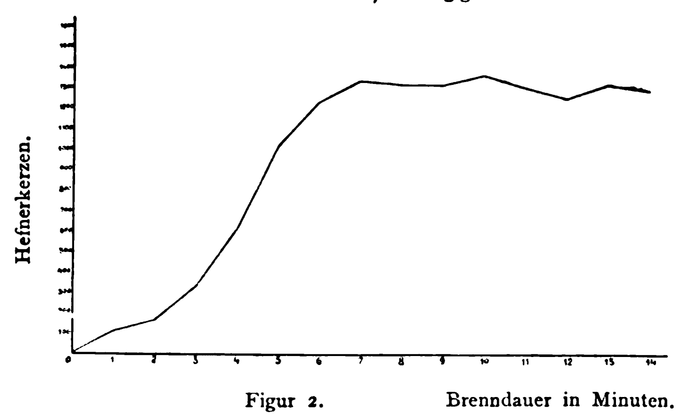
Watt pro 1 Hefnerkerze, abhängig von Brenndauer.



Figur 1. **Brenndauer in Minuten.**

Anzündeperiode der Quarzlampe.

Lichtintensität in Hefnerkerzen, abhängig von Brenndauer.



Figur 2. Brenndauer in Minuten.

Schließlich wurde mit Hilfe des erwähnten Normalfarbenphotometers der Verlust an ultravioletter Strahlung beim Durchdringen einer Glasplatte bei den verschiedenen Kopierlampen bestimmt, indem das Normal-Chlorsilberpapier entweder mit einer für ultraviolett bekanntlich vollkommen durchlässigen Bergkrystallplatte, oder mit

einer dünnen Glasplatte bedeckt, dem Lichte der Lampe ausgesetzt wurde.

Es möge gestattet sein ein Beispiel für die Verwendung dieser Tabelle anzuführen:

Beim Kopieren einer Autotypie auf Zink (Bichromateiweiß) war bei Verwendung einer Bogenlampe von 2500 HK. mit gewöhnlichen Kohlen die Zeit von 6 Minuten bei einer Entfernung des Kopierrahmens von 39 cm nötig gewesen. Es war zu ermitteln, wie bei Anwendung einer Quarzlampe von 1300 HK. die Verhältnisse stünden. Laut Tabelle, 7. Kolonne, sind die Verhältnisse der chemischen Lichtstärke 64,5 : 16,7 = 3,86. Es wäre also bei gleicher Entfernung 3,86 mal länger zu exponieren gewesen. Man konnte aber den Kopierrahmen bei der Quarzlampe auf 25 cm nähern, dadurch sank die Expositionszeit auf $\left(\frac{25}{39}\right)^2 = 0{,}41$, d. i. 0,41, 3,866 = 9,5. In Wirklichkeit wurde 9 Minuten exponiert. Während bei gleicher Entfernung das Verhältnis des elektrischen Verbrauches Quarzlampe: Bogenlampe = 1 : 1,17 war, stieg dieses bei der kürzeren Exposition auf 1 : 3.

Wenn man die gefundenen Ergebnisse zusamenfaßt, so gelangt man zu folgender Schlußfolgerung:

Für gewöhnliches Auskopierverfahren, für Lichtpausen, Platin- und Silberkopien ist die Quarzlampe von Dr. Küch unbedingt die im Betriebe billigste. Auch zum Kopieren von Bichromatpapieren ist sie eine der ökonomischesten. Die etwas geringere Wirksamkeit gegenüber dem Effektflammbogen wird dadurch wettgemacht, daß sie einerseits wegen ihrer geringen Wärmeausstrahlung eine größere Annäherung des Kopierrahmens gestattet, andererseits bei Einbau in einen Reflektor nicht wie bei der Bogenlampe ein Gelbwerden des weißen Anstriches zu befürchten ist, was die wirksame violette Strahlung so empfindlich schwächt.

Gegenüber der gewöhnlichen Quecksilberdampflampe hat sie für gewisse Zwecke den Vorteil, daß ihre fast punktförmige Lichtquelle kein derartig diffuses Licht gibt, wie die lange Röhre der gewöhnlichen Quecksilberdampflampe, und deshalb die Möglichkeit gewährt, mittels Linse das Licht auf einzelne Punkte zu konzentrieren, was beim Kopieren von Rasteraufnahmen von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Besonders vorteilhaft ist die Quarzlampe, wenn, wie dies z. B. in Wien der Fall ist, ein Gleichstromnetz von 220 Volt zur Verfügung steht, weil man sie in diesem Falle in Einzelschaltung bei einer Kerzenstärke von ca. 3000 HK. verwenden kann.

Abgesehen von der Ökonomie besitzt sie vor den Bogenlampen noch den Vorteil, daß kein Auswechseln der Kohlen nötig ist, wodurch weitere Ersparnisse erzielt werden. Die geringe Wärmeausstrahlung dürfte sie auch für den Einbau in große Scheinwerfer besonders geeignet machen, da der Scheinwerfer bei Verwendung von Kohlenbogen infolge großer Hitzeausstrahlung ein Kopieren aus weiten Distanzen verlangt, wodurch seine große Lichtstärke nicht zur Geltung kommt.

Zu beachten wäre an der Quarzlampe, daß sie beim Einschalten nicht sofort ihre volle normale Lichtstärke besitzt, sondern diese erst in ca. 10 Minuten erhält; aus diesem Grunde untersuchte ich den Verlauf der Einschaltperiode genauer und es zeigen beiliegende Kurven das Anwachsen der Leuchtkraft und die Steigerung der Ökonomie in Abhängigkeit von der Brenndauer der Lampe. Es muß daher während der Einschaltperiode die Kopierdauer entsprechend verlängert werden.

Am Schlusse dieser Ausführungen sei es mir gestattet, der Direktion der K. K. Hof- und Staatsdruckerei in Wien für die freundliche Förderung dieser Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Vgl. Hübl, Lippmann.

2) Die relative Aktinität von Magnesiumlicht gegen Amylacetatlicht für Bromsilber und Chlorsilber, s. Eder, Sitzungsberichte d. kaiserl. Akademie d. Wissensch. Wien (mathem.-naturw. Kl. 2. April 1903); ferner Eder-Valenta, „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse", Wien, 1904 **II.**, S. 151.

3) Photogr. Korresp., 1909, Juliheft. Nach Eder wird dieses Normalpapier hergestellt durch Tränken von 8 kg Rivespapier in einer Lösung von 3 Teilen Chlornatrium in 100 Teilen Wasser. Tränken durch 5 Minuten, trocknen. Schwimmen lassen auf einer Lösung von 120 g Silbernitrat in 1000 ccm Wasser während 2 Minuten und wiederholtes Waschen in destilliertem Wasser 5 mal. Untertauchen in einer Lösung von salpetersaurem Kali in Wasser 1 : 20 und trocknen. — Papier ist wochenlang haltbar.

4) Eder, Handbuch d. Photogr. 2. Aufl. I. Teil, 1. Hälfte 1892, S. 386.

5) Die relative Aktinität einer Auer-Gasglühlichtlampe verglichen mit einer Amylacetatlampe (optische Helligkeit 73 Kerzen) für Bromsilbergelatine = 2,36, für Magnesiumlicht = 23,8; für Chlorsilber ändern sich die Zahlen. (Eder, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. mathem.-naturw. Kl. 2. April 1903. — Photogr. Korresp. 1902, S. 645; Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse 1904, **II.**, S. 151 u. 167). Bezieht man die relative Aktinität auf eine Metallfadenglühlampe als Einheit, so ändert sich zufolge des großen Reichtums dieser Lichtquelle an „aktinischen" Strahlen die relative Aktinitätszahl und wird naturgemäß kleiner.

(Eingegangen am 7. Juli 1907).

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 2.

Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromatgelatineschichten verursachten Veränderungen.

Von

Hans Mayer.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Aus den Sitzungsberichten der Königl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften in Prag.)

(Fortsetzung aus Heft 1.)

Über die Meßresultate der durch Belichtung bewirkten Änderungen des galvanischen Widerstandes der Chromatgelatine.

In den nachstehenden Tabellen sind als Beispiele die Meßresultate für drei Platten niedergelegt, welche die Änderungen der Ausschläge und des galvanischen Widerstandes während der Belichtung der Chromatgelatine ausdrücken. Wie bereits erwähnt, wurde mit der Belichtung der Platte erst dann begonnen, wenn sich bereits die beobachteten Galvanometerausschläge (der gemessene galvanische Widerstand) für den unbelichteten Zustand auf entsprechend konstanter Höhe hielten, resp. wenn das zeitliche, allmähliche Sinken der Ausschläge genügend bekannt war, um den Einfluß der Lichteinwirkung auf die weitere Veränderung der elektrischen Leitungsfähigkeit richtig differenzieren zu können.

Die Belichtung der Platte erfolgte in diffusem, möglichst gleichartigem Tageslichte vor einem breiten Fenster des Laboratoriums. Wie aus der Anordnung der den Messungen unterworfenen Platte (Figur 3) zu ersehen ist, passierten die auf die Chromatgelatine einwirkenden Lichtstrahlen sowohl die im Deckel des Kastens angebrachte Glasplatte *S* als auch die lackierte, die lichtempfindliche Schicht selbst tragende Glasplatte.

Der Grad der Belichtung (die chemische Lichtstärke) wurde, wie erwähnt, mittels eines Skalenphotometers nach Vogel[26]) gemessen, das sich in der unmittelbaren Nähe des Kastens befand und mithin gleicher Belichtung wie die Platte ausgesetzt war. In dem Photometer war eingelegtes Celloidinpapier exponiert, und es wurde zwei- bis viermal während der gewöhnlich 1 Stunde dauernden Belichtungszeit der Kopiergrad, d. h. die gerade noch sichtbar durch-

kopierte Zahl abgelesen, so daß man aus diesen Ablesungen auf die Summe der innerhalb einer gewissen Zeit zur Wirkung kommenden Lichtmenge schließen kann.

Nach der Theorie des Vogelschen Skalenphotometers verhalten sich die Logarithmen der zur Wirkung kommenden Lichtmengen wie die abgelesenen Kopiergrade.

In den Tabellen ist in der vorletzten Kolumne der jeweilig abgelesene Kopiergrad angegeben.

Um den Einfluß Schwankungen der Lichtintensität (hervorgerufen durch Wolkenbildung, Abnahme der Helligkeit des Firmamentes mit der vorgeschrittenen Tageszeit) auf den Gang, das Tempo der

Tabelle 1.

Platte Nr. e. Serie III. Alter 1 Tag. $C = 1$ MF., $N_0 = 142,6$, $C_0 = 0,1$ MF., $T = 1$ m. (Figur 5.)

Datum Zeit	Belichtung	Mittlerer auf 20° reduzierter Galvanometerausschlag: für den unbelichteten Zustand	für 46% Belichtung	für die wirkl. Belichtung	Widerstand in $10^9\,\Omega$	Ablesung am Weberschen Photometer	Ablesung am Vogelschen Photometer	Prozentuelle Änderung des Ausschlages*
11. VIII.	unbelichtet							
$11^h\ 42^m$		29,1			2,911			0
12 10		23,4			3,626			19,6
4 18		20,5			4,144			29,5
22		20,5			4,144			29,5
26		20,5			4,144			29,5
$4^h\ 26^m$	Beginn der Belichtung	20,5			4,144	11,8(7,1)		
41						15,4(4,2)		
46		19,1	20,6	19,2	4,426			
51						12,0(6,9)		
56		18,4	19,8	18,6	4,570			
5 01						16,4(3,7)		
06		17,4	18,6	17,7	4,803		7,5	13,7
11						15,8(4,0)		
16		16,4	17,9	16,8	5,064			
21						18,2(3,0)		
26		15,8	17,0	16,3	5,219			
31						23,0(1,9)		
36	Schluß der Belichtung	15,1	16,3	15,7	5,420		10,3	23,4
$5^h\ 41^m$	unbelichtet					17,0(3,4)		
45		14,8	16,0	15,3	5,463			3,2
12. VIII.								
$9^h\ 10^m$		12,6	13,6	13,1	6,502			16,6

*) Vor der Belichtung, während der Belichtung und nach der Belichtung.



Widerstandszunahme verfolgen zu können, wurde gleichzeitig mittels eines Weberschen Photometers während der Belichtung der Platte die Beleuchtungsstärke einer weißen, neben dem Kasten gelegenen Papiertafel in regelmäßigen Zeitintervallen gemessen. Die Neigung des beweglichen Photometerrohres betrug während sämtlicher Photometrierungen 65°. Da die Lichtquelle (die im diffusen Tageslicht beleuchtete Papiertafel) eine andere Färbung als die im Apparate befindliche Benzin-Vergleichslampe hatte, wurden die Beobachtungen mit vorgeschobenem, rotem (resp. grünem) Glase vorgenommen.

Die Beleuchtungsstärke an dieser Stelle des Raumes ergibt sich mit: $E = K \cdot C \frac{10000}{r^2}$ Meterkerzen (Lux),

Tabelle 2.

Platte Nr. b. Serie III. Alter 5 Tage. $C = 1$ MF., $N_0 = 142,7$, $C_0 = 0,1$ MF, $T = 1$ m. (Figur 6.)

Datum Zeit	Belichtung	Mittlerer auf 20° reduzierter Galvanometeraussschlag: für den unbelichteten Zustand	für 46° 0 Belichtung	für die wirkl. Belichtung	Widerstand in $10^9\ \Omega$	Ablesung am Weberschen Photometer	Ablesung am Vogelschen Photometer	Prozentuelle Änderung des Ausschlages
15. VIII.	unbelichtet							
9h 55m		45,0			1,900			0
10 25		38,0			2,194			15,5
40		37,5			2,254			16,1
16. VIII.								
9h 08m		34,25			2,470			23,7
9h 25m	Beginn der Belichtung	34,25			2,470	11,5(7,6)		0
30						11,5(7,6)		
35		32,0	30,1	31,8	2,663			
40						11,4(7,7)		
45		29,8	28,6	29,6	2,863			
50						10,8(8,6)		
55		27,9	27,1	27,7	3,072		10,3	19,2
10 00						11,8(7,1)		
05		27,1	26,3	26,8	3,165			
10						10,5(9,1)		
15		26,0	25,3	25,6	3,310			
20						9,4(11,4)		
25	Schluß der Belichtung	24,9	24,4	24,6	3,444		13	28,0
10h 30m	unbelichtet			24,6	3,444	11,4(8,0)		0
35		24,1	23,45	23,8	3,567			3,25
45		23,2	22,6	22,9	3,711			7,1
55		22,6	21,9	22,2	3,826			9,9
17. VIII.								
9h 32m		18,5	16,6	17,4	4,891			49,5

worin r die Entfernung der Benzinkerze von der im festen Rohre beweglichen, matten Glasscheibe (Ablesung der Einstellung) bedeutet. K und C sind konstante Faktoren des Instrumentes; in dem beweglichen Photometerrohre wurden die Milchgläser Nr. 3, 4, 5, 6 benutzt; man kann schreiben:

$$E = x \frac{1000}{r^2},$$

worin $x = K \cdot C$ (konst.) ist.

In den Tabellen sind sowohl die direkten Ablesungen r am Photometer als auch die für die relative Vergleichung der Beleuchtungsstärke notwendigen Relationen $\frac{1000}{r^2}$ (in Klammern stehend)

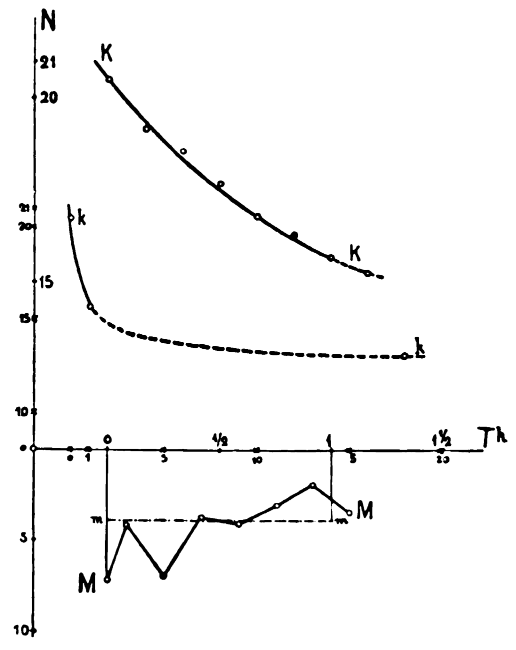
Tabelle 3.

Platte Nr. 1. St. Serie I. Alter 42 Tage. $C = 1$ MF., $N_0 = 142{,}6$, $C = 0{,}01$ MF., $T = 1$ m. (Figur 7.)

Datum Zeit	Belichtung	Mittlerer auf 20° reduzierter Galvanometerausschlag: für den unbelichteten Zustand	für 46% Belichtung	für die wirkl. Belichtung	Widerstand in $10^9\,\Omega$	Ablesung am Weberschen Photometer	Ablesung am Vogelschen Photometer	Prozentuelle Änderung des Ausschlages
7. VIII.								
5h 00m	unbelichtet	43,0			1,961			0
40		38,1			2,218			11,9
8. VIII.								
10h 25m		33,3			2,542			22,5
3 55		32,8			2,580			23,7
4h 20m	Beginn der Belichtung	32,8			2,580	11,7(7,3)		0
05						11,3(7,8)		
10		30,8	33,4	31,0	2,732			
15						11,8(7,1)	6,5	8,3
20		29,0	31,4	29,3	2,892			
25						10,8(8,5)		
30		27,8	30,1	28,3	2,996		9	13,8
35						11,5(7,5)		
40		26,9	29,0	27,5	3,084			
45						18,5(2,9)	10,5	17,4
50		26,0	28,0	26,7	3,178			
55						16,2(3,8)		
5 00	Schluß der Belichtung	25,4	27,6	26,3	3,225		11,5	19,8
5h 05m				26,3	3,225	15,0(4,4)		0
10	unbelichtet	25,2	27,4	26,1	3,250			0,76
6 10		24,6	26,5	25,3	3,355			3,8
9. VIII.								
10h 55m		22,4	23,8	22,9	3,709			13,0

angegeben. Auch in den Diagrammen ist das Schaubild der Beleuchtungsstärken für die Werte $\left(\frac{1000}{r^2}\right)^{\text{Lux}}$ verzeichnet, so daß die tatsächlichen Werte noch mit der Verhältniszahl x zu multiplizieren wären.

Der kontinuierlichen Beobachtung wegen wurde zwischen je zwei Widerstandsmessungen, d. h. Beobachtungen der Entladungsausschläge im ballistischen Galvanometer, eine Ablesung am Weberschen Photometer vorgenommen.



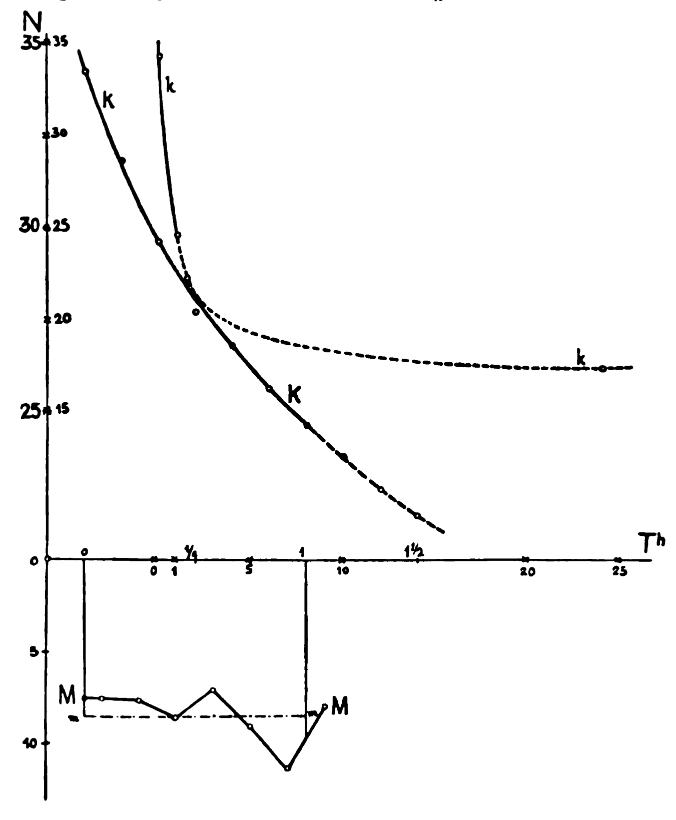
Figur 5.

Aus dem Vergleich der einzelnen Punkte der Diagramme für die Galvanometerausschläge mit dem Schaubild der Beleuchtungsstärke erhellt, daß eine gewisse Retardation der Ausschläge gegen die Beleuchtungsintensität stattfindet, d. h. daß also die einwirkende Lichtmenge eine gewisse Zeit benötigt, um in dem abgelesenen Ausschlag zur Geltung zu kommen. Bei plötzlicher Erhöhung der Beleuchtungsstärke trat erst in der nächstfolgenden Periode die merkliche Erniedrigung des Ausschlages ein.

Diese Retardation in der Änderung der Leitfähigkeit unter dem Einflusse der Belichtung ist derartig auffallend, daß die mit der Abszisse = Zeit dargestellten Leitfähigkeitskurven wesentlich stetiger er-

scheinen als die Schaubilder, in welchen als Abszissen die jeweiligen zur Einwirkung gekommenen Lichtmengen aufgetragen sind (vgl. Figur 5 [Abszisse = Zeit] und Figur 8 [Abszisse = Lichtmenge] für dieselbe Platte Nr. e).

Zur Reduktion der während der Belichtung beobachteten Ausschläge auf die Einheitstemperatur (Grundtemperatur) von 20° und auf den jeweilig erreichten Belichtungsgrad wurde folgende Betrachtung durchgeführt. Bezeichnet N_n den vor Einleitung der



Figur 6.

Belichtung beobachteten, auf 20° reduzierten Ausschlag (berechnet nach den Koeffizienten für den unbelichteten Zustand), ferner n_n den in derselben Weise reduzierten Endausschlag (nach vollendeter Belichtung), n_0 den auf 20° reduzierten Endausschlag, berechnet nach den Koeffizienten für 46 % Belichtung (elektrisch gemessen) und n_x schließlich den gesuchten, auf 20° und den tatsächlichen Belichtungsgrad reduzierten Endausschlag, so gilt die Relation:

$$\frac{n_x - n_n}{n_0 - n_n} = \frac{\frac{N_n - n_x}{N_n} \cdot 100}{46},$$

$$\frac{n_x - n_n}{n_0 - n_n} = 2{,}17 \frac{N_n - n_x}{N_n}$$

und daraus: $$n_x = \frac{N_n (1{,}17\, n_n - 2{,}17\, n_0)}{2{,}17\, n_x - N_n - 2{,}17\, n_0}. \tag{a}$$

Für diesen reduzierten Endausschlag n_x wurde nun die prozentuelle Veränderung P (bezogen auf den Anfangsausschlag zu Beginn der Belichtung) berechnet und für die dazwischenliegenden Ausschläge, welche in regelmäßigen Zeitintervallen gemessen wurden, erfolgte die Reduktion unter der Voraussetzung, daß eine kontinuierliche, gleichmäßige Änderung der Temperaturkoeffizienten mit der Dauer der Belichtung stattfindet; die benutzte Formel lautet:

$$n_q = n_p + \frac{d}{46} \cdot \frac{P}{a} \cdot q,$$

worin n_q den zu ermittelnden Zwischenausschlag, n_p den mittels der Koeffizienten für den unbelichteten Zustand reduzierten Ausschlag, d die Differenz der Werte der reduzierten betreffenden Ausschläge für den unbelichteten Zustand und für 46 % Belichtung, P die prozentuelle Änderung des Endausschlages nach erfolgter gesamter Belichtung in bezug auf den unbelichteten Anfangszustand, a die gesamte und q die bis zu der betreffenden Ausschlagmessung verstrichene Belichtungszeit darstellt. Die Differenz d kann das positive oder negative Vorzeichen annehmen.

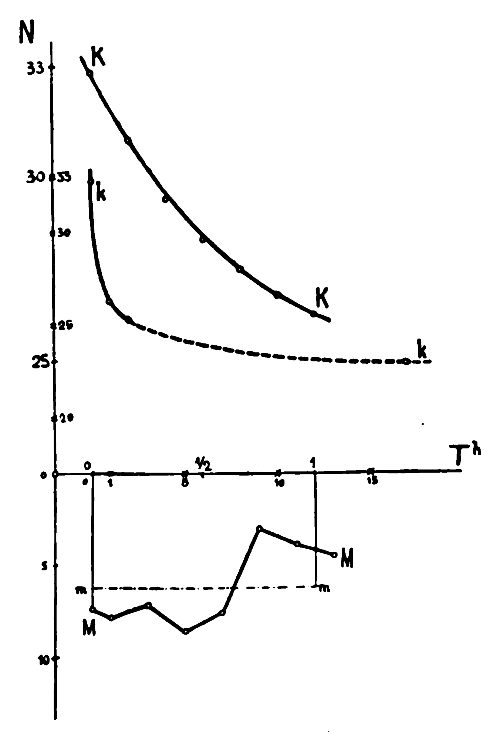
Wie aus sämtlichen elektrischen Widerstandsmessungen hervorgeht, findet durch die Belichtung eine wesentliche Erniedrigung des Ausschlages statt, d. h. es tritt eine starke Erhöhung des galvanischen Widerstandes der Kaliumbichromatgelatine auf. Mit der Dauer der Belichtung wächst der Widerstand in einer evidenten Gesetzmäßigkeit, wie aus dem kontinuierlichen Verlauf der Kurven K zu ersehen ist, worin die Abhängigkeit der Ausschläge (Leitfähigkeit) von der Dauer der Belichtung ausgedrückt ist (Figuren 5, 6, 7).

Es zeigte sich ferner, daß noch nach Abschluß der Belichtung eine gewisse Zeit ein weiteres Steigen des Widerstandes stattfindet, was ein Beweis dafür ist, daß auch im Dunkeln noch der durch die Belichtung bewirkte Umwandlungsprozeß sich fortsetzt und erst allmählich, dann rascher nachläßt, um dann wieder in das schon vor der Belichtung konstatierte, sehr langsame Tempo überzugehen. Schon Abney führt an, daß die Lichtwirkung, welche eine Leimchromatschicht erfahren hat, beim Liegen im Dunkeln sich fort-

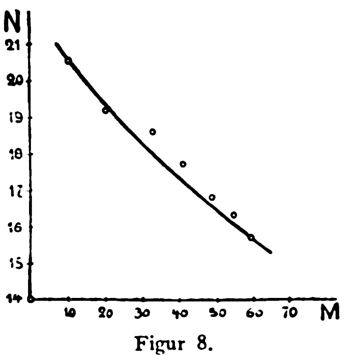
setzt; die Unlöslichkeit der Gelatine teilt sich nach Abneys Ansicht beim Liegen im Dunkeln nach und nach den tiefer liegenden Schichten mit.

Die Kurven *k* deuten in den gestrichelten Teilen den weiteren Verlauf der Abnahme der Ausschläge im Dunkeln an. Es zeigt sich bei allen Kurven ein ziemlich scharfes Knie; die Widerstandszunahme ist beim abermaligen Verdunkeln anfangs noch rasch (fast in demselben Tempo wie während der Belichtung, vgl. Figur 6), nimmt dann immer rascher ab, um nach 1—2 Stunden wieder in das alte Tempo überzugehen.

Das Alter der Chromatgelatineplatte spielt in bezug auf die Lichtempfindlichkeit ebenfalls eine wichtige Rolle, doch scheint die Haltbarkeit der Platten eine ziemlich große zu sein. Es geht wohl auch im Dunkeln der durch die Belichtung katalytisch beschleunigte Reduktionsprozeß der Chromatgelatine freiwillig[27]) vor sich, doch in einem mäßigen (mittleren) Tempo; aus dem Vergleich der Resultate ersieht man, daß in den ersten Tagen die Empfindlichkeit der Platten rasch abnimmt, später jedoch immer allmählicher wird und lange andauert; die betreffende Zeitkurve für die elektrische Empfindlichkeit würde also ebenfalls am Anfang ein scharfes Knie aufweisen. Selbst an über 1 Monat alten Platten zeigte sich eine ganz bedeutende Lichtempfindlichkeit (elektrisch gemessen).



Figur 7.



Figur 8.

Figur 9 veranschaulicht graphisch die Abhängigkeit der prozentuellen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von dem jeweiligen Vogelschen Kopiergrad für verschieden alte Chromatgelatineplatten; die betreffenden Zahlen 1 *d*, 2 *d* usw. geben das Alter der Platten in Tagen an.

Mehrere Chromatplatten wurden nach erfolgter Belichtung auch auf ihre Quellfähigkeit untersucht; es zeigte sich (für die Platte Nr. 6, an welcher auch die Messung der Temperaturkoeffizienten vorgenommen wurde, Alter derselben 10 Tage), daß die Gelatine auch an den durch die Stanniolfolienelektroden verdeckten Stellen, welche unbelichtet blieben, ihre Löslichkeit in heißem Wasser (80°) fast ganz eingebüßt hatte, infolge des auch im Dunkeln stattfindenden Reduktionsprozesses. Doch trat an diesen unbelichteten Stellen im Wasser schon bei 30° eine merkliche Quellung ein, welche in heißem Wasser noch bedeutend gesteigert wurde. Der mittlere, belichtete, stark gebräunte Teil (46% Belichtung) war völlig unlös-

Tabelle 4.

Empfindlichkeit der Chromatplatten (elektrisch gemessen).

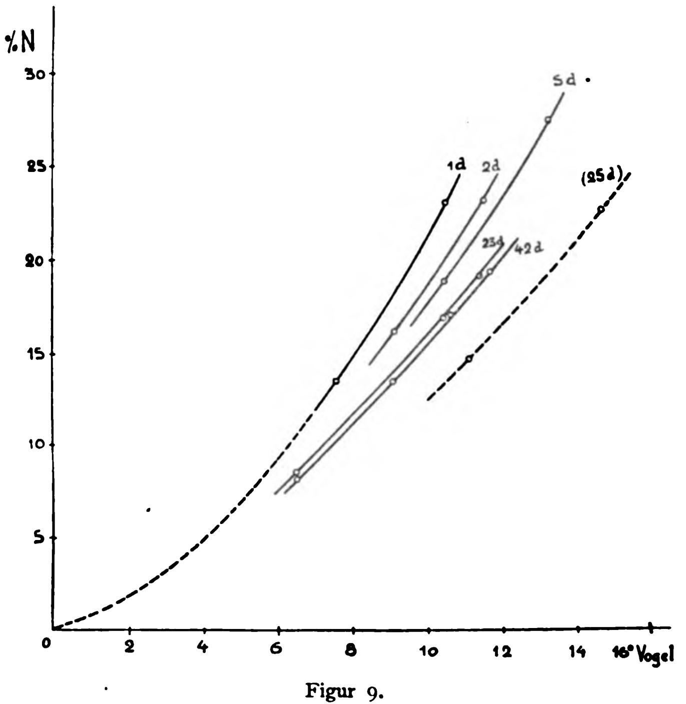
Bezeichnung der Platte	Alter der Platte in Tagen	Galv. Ausschlag vor der Belichtung	Vogelscher Kopiergrad	Prozentuelle Änderung des Ausschlages durch die Belichtung
e	1	20,5	7,5	13,7
			10,3	23,4
c	2	20,8	9,0	16,4
			11,3	23,6
b	5	34,3	10,3	19,2
			13,0	28,0
5	23	94,3	6,5	8,7
			10,3	17,2
			11,3	19,5
3*)	25	25,2	11,0	15,0
			14,5	24,2
			18,0	51,0
			20,0	51,0 + 9,1
1 St.	42	32,8	6,5	8,3
			9,0	13,8
			10,5	17,4
			11,5	18,8

*) Die Platte Nr. 3 zeigte auch vor der Belichtung ein durch vier volle Tage andauerndes Abnehmen der Leitfähigkeit (um 64%); die Ursache des gänzlich anormalen Verhaltens dieser Platte ist nicht ergründet.

Wie obige Tabelle besagt, hatte die genannte Platte auch eine bedeutend geringere (elektrisch gemessene) Lichtempfindlichkeit, als ihr nach ihrem Alter zukommen würde.

lich (pektisiert) und gar nicht nachweisbar quellbar, was auf eine ziemlich vollständige Koagulation schließen läßt; die Chromsäure und die anderen löslichen Chromverbindungen lösten sich im Wasser auf, während die zurückbleibende koagulierte Gelatine wahrscheinlich durch das absorbierte Chromsesqui- resp. -hydroxyd einen schmutziggrünen Stich erhielt.

Wie aus Tabelle 4 und Figur 9 ersichtlich, ist die prozentuelle Änderung des Ausschlages (der Leitfähigkeit) bei der Belichtung



Figur 9.

für Platten gleichen Alters bei gleicher Belichtungsstärke gleich, auch bei wesentlich verschiedenen Anfangsausschlägen (vor der Belichtung); d. h. es scheint die prozentuelle Änderung der Leitfähigkeit unter dem Einfluß der Belichtung von dem Feuchtigkeitsgehalte der Chromatgelatine unabhängig zu sein (innerhalb weiter Grenzen).

Es wurden vergleichsweise auch einige mit reiner (wie im Handel erhältlich), mehrfach filtrierter, weicher Emulsionsgelatine begossene Platten der Messung der elektrischen Leitfähigkeit unterworfen, und es zeigte sich auch hier eine gewisse, allerdings viel geringere, aber nicht unwesentliche elektrische Leitfähigkeit, welche wohl zumeist auf die in der Gelatine enthaltenen Elektrolytverunreinigungen zu-

rückzuführen sein dürfte; weiteren Untersuchungen soll es vorbehalten bleiben, Messungen an Platten mit verschiedenem prozentischen Gehalt an $K_2Cr_2O_7$ durchzuführen mit gradueller Abnahme bis zu reiner Gelatine, um den wesentlichen Einfluß dieser Elektrolytabsorptionen auf die elektrische Leitfähigkeit verfolgen zu können. Ferner wäre auch als Ziel weiterer Studien das elektrische Verhalten der Chromatgelatine bei höherer Temperatur (über 30^0) ins Auge zu fassen, um die molekulare Strukturänderung (Kornbildung) von dieser Seite untersuchen zu können.

Die Hauptresultate der vorliegenden Studie lassen sich kurz in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Die lichtempfindliche Chromatgelatine ändert bei der Belichtung ihre elektrische Leitfähigkeit, und zwar wird dieselbe geringer.

2. Diese Änderungen betragen bei normaler Expositionszeit viele Prozente der ursprünglichen Leitfähigkeit. Es machen daher die diesbezüglichen Messungen keinen Anspruch auf besonders präzise Meßmethoden.

3. Die Leitfahigkeit der Chromatgelatine ist von der Temperatur stark abhängig, und zwar steigt dieselbe mit wachsender Temperatur beschleunigt.

4. Die diesbezüglichen Temperaturkoeffizienten sind für den unbelichteten und belichteten Zustand der Platte verschieden.

5. Die Leitfähigkeit der lichtempfindlichen Chromatgelatine ist von dem jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre außerordentlich stark abhängig; man muß daher bei den Messungen den störenden Einfluß der Feuchtigkeitsschwankungen eliminieren.

6. Die prozentuelle Änderung der Leitfähigkeit ist für den Einfluß der Belichtung eine charakteristische Größe, denn diese ist unabhängig von dem ursprünglichen Werte derselben (vor der Belichtung).

7. Die Lichtempfindlichkeit der Chromatgelatine (definiert durch die prozentuelle Änderung der Leitfahigkeit) nimmt mit dem Alter der Platte ab, anfangs rasch, später immer allmählicher und hält lange an.

8. Die durch die Belichtung bewirkten Veränderungen der Leitfähigkeit setzen sich auch noch beim abermaligen Verdunkeln eine gewisse Zeit fort.

Wie aus den angeführten Versuchsresultaten erhellt, gibt uns diese elektrische Methode zum Studium der Koagulationsvorgänge in lichtempfindlicher Chromatgelatine ein sehr empfindliches Mittel an die Hand, welches auch wohl geeignet ist, über verschiedene,

nicht vollends erschlossene Punkte der elektrischen Koagulationstheorie Hardys Aufschluß zu geben.

Anmerkungen.

1) Journ. Chim. Phys. **3.** 50 1905.

2) Diese Sole liefern auch sehr wasserreiche Gele.

3) Koll. Zeitschr. **1.** 291 u. 331. 1907.

4) Die Suspensionskolloide haben meist eine von ihrem Dispersionsmittel (Wasser) sehr wenig verschiedene innere Reibung.

5) Mém. de la soc. des natural. Moscou. **2.** 327. 1809.

6) Ann. d. Phys. (2) **87.** 321. 1852.

7) Zeitschr. f. phys. Chemie **8.** 278. 1891.

8) Journ. Amer. Chem. Soc. **26.** 1339. 1904.

9) Zeitschr. f. phys. Chemie **33.** 385. 1900.

10) Zeitschr. f. phys. Chemie **33.** 385. 1900.

11) Ann. d. Physik [3] **7.** 337. 1879.

12) Ann. Chim. Phys. [5] **5.** 494. 1875.

13) Die Platten wurden nach den mir gütigst zur Verfügung gestellten nähern Angaben des Herrn Prof. Dr. V. Novák hergestellt.

14) Vgl. V. Novák, The electric measurement of the effect of the light on the photographic plate (Sitzungsber. d. Kgl. Böhm. Gesellsch. d. Wiss. 1902).

15) Höhere konstante Temperaturen, welche leicht zu erzielen gewesen wären, waren nicht zulässig, da bei Annäherung an 30° bereits eine Strukturänderung (Kornbildung) in der Chromatschicht konstatiert wurde.

16) Näheres siehe: H. Mayer, Zeitschr. f. phys. Chemie. **66.** 48. 1909.

17) Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **37.** 1. 1095. 1904.

18) Journ. chem. Soc. **71.** 572. 1897.

19) Anorg. Kolloide 1901. S. 75.

20) All die Gebilde, welche durch Vereinigung von festen oder gelösten Kolloiden mit anderen festen oder gelösten Kolloiden, Kristalloiden oder Elektrolyten zustande kommen, sofern es sich nicht unzweideutig um wahre chemische Verbindungen handelt, können als Adsorptionsverbindungen bezeichnet werden.

21) Als gemeinsame Charakteristika dieser Lösung, welche die Bezeichnung kolloidale Lösung gestattet, können nach Biltz der Mangel an Diffusionsvermögen gegen Pergament, die Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz und die Eigenschaft der Teilchen, unter der Einwirkung des elektrischen Stromes zu wandern, angesehen werden.

22) Der durchtretende Lichtstrahl wird an den heterogenen Teilchen diffus zerstreut und polarisiert (Tyndallscher Versuch).

23) A. Müller, Allg. Chemie der Kolloide 1907, S. 128.

24) Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, III. Aufl., S. 748.

25) Bezüglich des bei der Reduktion des Bichromats entstehenden Sauerstoffes wurde angenommen, daß derselbe entweicht. Es besteht wohl auch die Möglichkeit, daß sich der frei werdende Sauerstoff an der Erhöhung des galvanischen Widerstandes selbst beteiligt und ähnlich, wie bei der galvanischen Polarisation, eine kontraelektromotorische Kraft entstehen läßt oder anderweitig die Leitfähigkeit vermindert.

26) Photochemie 1906, S. 222.

27) Namias hat gefunden, daß der Zusatz von Oxalaten und Zitraten zur gewöhnlichen Sensibilisierung der Pigmentschichten dieselben lange haltbar macht, denn es wird die Reduktion der Chromsäure im Dunkeln durch die Gegenwart der Zitrate sehr verlangsamt.

Brünn, Phys. Institut d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule, Okt. 1908.

Untersuchungen über das Antimonspektrum.

Von A. Kretzer.

Einleitung.

Das Antimon vermittelt in der Reihe der Elemente den Übergang von den Metalloiden zu den Metallen. Seine physikalischen Eigenschaften gleichen denen eines Metalles, in seinem chemischen Verhalten ähnelt es dagegen den Metalloiden und wird daher im periodischen System der Elemente zur Stickstoffgruppe gerechnet.

In spektralanalytischer Hinsicht nimmt das Antimon nur einen bescheidenen Platz in der Zahl der untersuchten Körper ein. Sein Spektrum zeigt nicht die verschwenderische Linienfülle des Eisens, noch die leuchtenden Strahlen der Alkalimetalle. Auch konnte es bisher weder auf der Sonne, noch auf den Fixsternen nachgewiesen werden. Im sichtbaren Gebiet besteht das Spektrum hauptsächlich aus zwei Gruppen von Linien, im Roten und im Grünen liegend. Ähnliche Gruppen finden sich in den Spektren des Phosphors und Arsens, die ebenfalls zur Stickstofffamilie gehören.

I. Das Funkenspektrum.

Von den Erzeugungsarten der Spektren durch den elektrischen Funken, den galvanischen Lichtbogen und die Gebläseflamme ist die durch den Induktionsfunken die beste und einfachste. Sie gestattet, indem man das zu untersuchende Metall als Elektroden benutzt, sein Spektrum möglichst rein von fremden Beimengungen zu erhalten, denn die überall und unvermeidlich im Funkenspektrum auftretenden Luftlinien sind annähernd genau bekannt und daher leicht auszuschalten.

Das Funkenspektrum des Antimons ist, wenigstens im sichtbaren und stark brechbaren Teile, schon häufig untersucht worden. Außer den ältesten, heute unbrauchbar gewordenen Arbeiten von A. Masson[1]) und D. Alter[2]) sind nach G. Kirchhoff[3]) die Abhandlungen von W. Huggins[5]), R. Thalén[7]), W. N. Hartley[14]),

Fr. Exner und E. Haschek[25]), J. M. Eder und E. Valenta[32]), H. Konen und A. Hagenbach[35]) zu nennen, sowie das Buch über die Spektren der Mineralien von dem Fransosen A. de Gramont[24]). Das Funkenspektrum des Metalles wird auch erhalten, wenn man den Induktionsfunken von einer Platinspitze nach der Lösung des Chlorids überschlagen läßt. Untersuchungen dieser Art sind von G. L. Ciamician[12]) [13]), der sich die Aufgabe gestellt hatte, in den Spektren der Glieder einer Familie die homologen Linien aufzufinden, von W. N. Hartley[17]), Eugène Demarçay[23]) und Lecoq de Boisbaudran[9]) gemacht worden.

Der wahre Charakter des Antimons liegt in seinen orangeroten Linien, die leicht mit dem Auge zu erkennen sind. Im ganzen zeigt das Metall etwa acht charakteristische Strahlen, die schon von Lecoq de Boisbaudran durch Indices näher bezeichnet worden sind. Es sind dies die Linien:

Sb γ	λ = 612,9	im Rotorangen,
δ	607,8	
α	600,4	
ζ	590,9	im Gelborangen,
ζ	589,3	
ε	563,8	im Grünen.
β_1	556,8	
β_2	546,4	

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich, einem gütigen Vorschlage des Herrn Geh. Rat, Prof. Dr. H. Kayser folgend, zunächst mit dem Funkenspektrum des Antimons.

Zu den Untersuchungen wurde das kleinere Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Institutes benutzt, welches einen Krümmungsradius von 1 m und 20000 Linien pro inch hat. Es wurde nach der üblichen Methode mit dem Eisenbogen justiert. Zur Erzeugung des Funkens diente Wechselstrom von 14—18 Ampère, der durch einen großen Ruhmkorffschen Induktionsapparat von ungefähr 1 m Schlagweite in einen hochgespannten Strom von über 150000 Volt verwandelt wurde. Im sekundären Stromkreis befand sich ein Kondensator aus 9 Blechplatten, 60 cm lang und 50 cm hoch; sie standen aufrecht, durch Glasröhren voneinander getrennt, in einem Ölbade und konnten einzeln, sowie zu mehreren kombiniert, in den Stromkreis eingeschaltet werden. Des hochgespannten Stromes wegen war bei der Arbeit große Vorsicht anzuwenden.

Als Lichtquelle dienten zwei 3 mm dicke und 20 mm breite Stangen aus reinem Antimon, welche, durch Kork und Glas isoliert und in ihrer Stellung zueinander verschiebbar, von einem Stativ getragen werden. Die beiden Elektroden standen senkrecht übereinander, so daß zwei parallele, 20 mm lange Kanten auf den Spalt gerichtet waren. Ihre Entfernung durfte nicht mehr wie 4—5 mm betragen. Man erhielt so abwechselnd ein Lichtband von der Länge der Funken oder ein dickes Funkenbündel, dessen Bild durch eine Glaslinse von mittlerer Brennweite auf den Spalt konzentriert wurde. Bis zur Wellenlänge $\lambda = 6000$ ungefähr, wurden zur Aufnahme des Spektrums gewöhnliche, orthochromatische Films gebraucht. Die Expositionszeit betrug eine Stunde. Für den roten Teil des Spektrums wurden rotempfindliche Films und Glasplatten verwandt. Sie mußten natürlich in vollkommener Dunkelheit in die Kassette gelegt und entwickelt werden. Bei diesen Aufnahmen wurde außerdem dicht vor den Spalt ein Lichtfilter geschoben. Es bestand aus einem parallelwandigen Glasgefäße von 1 cm innerer Weite, das mit einer passend konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat oder Eosin gefüllt wurde. Hierdurch wurden die kürzeren Wellenlängen, von 510 $\mu\mu$ an abwärts, absorbiert und damit verhindert, daß höhere Ordnungen der stärker brechbaren Strahlen den roten Teil überlagerten.

Da die Kassette, dem Krümmungsradius des Gitters entsprechend, kreisförmig gebogen war, so mußten die unbiegsamen Glasplatten in kleine Streifen geschnitten werden. Trotzdem konnten nur die Linien scharf erscheinen, die in unmittelbarer Nähe der Berührungsstelle lagen. Obwohl nun eine größere Zahl von Aufnahmen gemacht wurden, bei welchen jedesmal die Lage der Platten in der Kassette eine verschiedene war, konnte die Genauigkeit der Messungen nicht genügen, daher sind in der folgenden Tabelle bei den auf Glasplatten gefundenen Werten nur die Zehntel Angström-Einheiten noch angeführt. Die Dauer einer Aufnahme im roten Teil variierte zwischen 3 und 6 Stunden. Als Vergleichsspektrum diente in jedem Falle das Eisenbogenspektrum 2. Ordnung, das nach Fortnahme des Filters mit Hilfe einer Quarzlinse entworfen wurde. Hierbei war der Spalt zur Hälfte verdeckt, so daß die Eisenlinien in einem schmalen Bande den Rand des Funkenspektrums überlagerten. Die Expositionszeit betrug 3 Minuten. Entwickelt wurde 5—7 Minuten lang mit Rodinalentwickler, der mit 15 Teilen Wasser vermischt war. Das Fixieren geschah in bekannter Weise mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Die Messungen der Wellenlängen wurden auf der Kayserschen Teilmaschine des Bonner Institutes ausgeführt. Die Schraube hat eine Ganghöhe von 0,33 mm und gestattet, die Hundertstel einer Umdrehung genau, die Tausendstel, also 0,00033 mm, durch Schätzung abzulesen. Als Normalen dienten die von Prof. Kayser bestimmten Eisenlinien. Da das Spektrum nicht überall vollkommen normal ist, auch Fehler in der Schraube vorhanden sind, so wurde zwischen den Endnormalen eines jeden gemessenen Stückes, aus den Differenzen zwischen den gefundenen und wirklichen Werten der Eisenlinien als Ordinaten und den bekannten Wellenlängen als Abszissen eine Kurve konstruiert, mittels deren die Linien des Antimons durch Interpolation bestimmt wurden. Jede Linie wurde mehrere Male auf verschiedenen Aufnahmen berechnet und das Mittel aus allen Messungen als Wellenlänge angenommen. Die Messungen erstrecken sich von $\lambda = 3232,68$ A.-E. im Ultravioletten bis zu $\lambda = 6860,3$ Å.-E. im Roten. Da zur Erzeugung des Funkens sehr reines Material verwandt worden war, so fanden sich im Spektrum als Verunreinigungen keine Linien anderer Metalle, jedoch gehörten über die Hälfte aller Linien dem Spektrum der Luft an und zwar den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Sie wurden mit Hilfe des „Index of Spektra“ von W. Marshall Watts[20]) nach den Untersuchungen von Neovius herausgefunden. Gleichzeitig bei jeder Ablesung wurden mit dem Druckapparat der Teilmaschine Bemerkungen über die Intensität und den Charakter der betreffenden Linie gemacht. Die Intensitätsangaben sind nur Vergleichsschätzungen für die Linien ein und desselben Spektrums, denn während das Aussehen der Linien bei den verschiedenen Aufnahmen sich nicht änderte, steigerte sich die Intensität mit der Expositionszeit.

In der folgenden Tabelle zeigen die ersten vier Spalten die schon früher von G. Kirchhoff, W. Huggins, R. Thalén und A. de Gramont, sowie von W. N. Hartley und Adeney, Fr. Exner und E. Haschek, A. Hagenbach und H. Konen unternommenen Messungen, die fünfte Spalte enthält die von mir gefundenen Wellenlängen, die beiden letzten Kolumnen geben die Intensitäten an und Bemerkungen über das Aussehen der einzelnen Linien. Bei Linien, die sowohl der Luft wie dem Metall angehören, sowie bei denjenigen, deren Ursprung vielleicht der Luft allein zuzuschreiben ist, findet sich ein Hinweis auf das Luftspektrum. Die Intensitätsskala steigt von 1—7.

Tabelle 1. Funkenspektrum.

Kirchhoff	Huggins	Thalén	Gramont	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
	7020					
				6860,3	2	
				6857,0	4	scharf
	6840		6843,5	6843,2	5	„
	6803		6801,5	6806,2	6	„
	6780		6774,7	6778,6	6	„
	6742			6744	4	breit, unscharf
	6712					
	6645		6650,5	6651,5	6	scharf
				6610,54	2—3	zieml. scharf
	6513		6512,6	6513,0	5	breit
	6500		6500,3	6503,1	6	scharf
	6461		6464	6465,6	3	breit, unscharf
	6392		6390,7	6389,1	4	„ „
	6320		6318,5	6319,4	5	scharf
6302	6301	6301	6301,8	6302,56	2	unscharf
	6283		6282,6	6287,76	3—4	„
6248	6243	6244,5	6246,0	6246,90	4	scharf
	6204	6209	6208,0	6208,6	5	breit
	6189	6193	6196,0	6196,54	1	unscharf
	6153	6155	6155,2	6156,3	5	breit
				6157,04	1	unscharf
6128	6125	6129	6128,7	6130,12	5—6	scharf; Sb γ; 6130 Hag. u. Kon.
6076	6076	6078	6078,2	6080,00	6	„ Sb δ; 6079 „ „ „
6052	6050	6051		6052,2	4	
6003	6002	6004	6003,7	6005,19	6	„ Sb α; 6005 „ „ „
5979	5982	5980	5981,0	5981,2	3	
	5920			5920,0	1—2	unscharf
5910	5912	5909	5909,0	5910,57	3	zieml. scharf; Sb ζ; 5910 Hagenbach u. Konen
5896	5895	5894	5893,5	5895,18	3	zieml. scharf; Sb ζ; 5894 Hagenbach u. Konen
	5840		5845,6	5845,7	3	unscharf
	5822		5824,0	5824,0	2	
5791	5790	5792	5792,2	5792,44	1—2	unscharf
				5730,76	1	unscharf; 5730,5 Kayser u. Runge im Bogen
	5714		5714,5	5717,46	1	unscharf
	5700		5700,3	5702,43	1—2	„
				5691,02	1	„
	5663		5663	5662,40	2	zieml. scharf
	5644			5646,28	2—3	verschwommen
5639	5635	5638	5638,1	5640,04	5	scharf; Sb ε; 5639 Hag. u. Kon
				5632,52	1	zieml. scharf; 5632,22 Kayser u. Runge im Bogen
				5623,81	1	scharf
5607		5607	5607	5609,24	2—3	fein, scharf
5566	5566	5567	5567,6	5568,53	6	breit, scharf; Sb β_1; 5569 Hag. u. Kon.
				5558,20	1	unscharf
5462	5460	5464	5463,6	5463,72	1—2	„
				5464,74	4—5	scharf; Sb β_2; 5465 Hag. u. Kon.
	5392		5394,5	5396,50	1—2	unscharf
	5379	5379	5380,3	5381,32	4	scharf
		5371,6		5372,92	1	unscharf

Hartley u. Adeney	Huggins	Thalén	Gramont	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
			5352,5			
	5238	5241,7	5240,6	5238,89	2	verschwommen
	5219					
		5208,2				
	5177	5177,2	5176,0	5179,68	4	unscharf nach Violett; siehe Luftspekt. Sb η; 5178 Hag. u. Kon.
	5139	5141,2	5141,3	5141,38	3—4	zieml. scharf; eine Nebenlinie nach Violett
	5112	5112,7	5113,0	5114,15	2	zieml. scharf
				5112,41	2	„ „
			5089,0			
	5080					
	5044		5045,3	5045,51	4	scharf; siehe Luft
	5031	5036,1	5035,6	5035,20	1	verschwommen
	4948	4948,7	4948,7	4947,26	1	unscharf; 4950 Hag. u. Kon.
	4878	4877,7	4878,2	4877,64	3—4	„ 4879 „ „ „
	4832	4835,1	4834,0	4834,67	1	sehr verschwommen
	4787	4786,1	4786,3	4787,61	3	breit, abschattiert nach Violett; siehe Luft
	4768		4766,7	4767,31	1—2	breit, verschwommen; siehe Luft
	4757		4758,4	4758,59	3	scharf
	4735	4734,6	4735,2	4735,66	2	„ halb
4714	4712	4711,1	4712,0	4712,30	4	unscharf halb
4692,5	4693	4691,2	4692,0	4693,37	5—6	scharf, halb; 4693,2 Exn. u. Hasch
				4680,68	1	unscharf; 4679,5 Herpertz
				4676,01	1	zieml. scharf; 4675,5 Herpertz
	4622		4620,0	4621,61	4	scharf; siehe Luft
4599,0	4600		4599,0	4599,78	1	zieml. scharf
	4588	4591,6	4590,5	4591,97	5	zieml. scharf halb; 4592,0 Exner u. Hascheck
4506,5	4506		4505,5	4507,17	4	zieml. scharf; siehe Luft
				4499,81	1—2	scharf, halb
4457,0	4457		4456,0	4457,81	3	„ „
4427,5			4422,0	4426,40	3—4	zieml. scharf; siehe Luft
				4412,30	2—3	„ „
				4398,90	2	unscharf; siehe Luft
4375	4376			4378,45	3	zieml. scharf; siehe Luft
4351,5		4352,0		4352,50	6—7	scharf, halb; 4352 Hag. u. Kon.
	4349		4350,6	4350,01	4	„ siehe Luft
				4348,19	3—4	„ „ „
				4323,05	1	zieml. scharf
4316,1			4313,6	4314,83	4	breit, halb; 4315 Hag. u. Kon.
4264,4	4264	4265,0	4263,5	4265,65	6—7	scharf, halb; 4265 „ „ „
				4260,27	2	zieml. scharf
		Exner u. Haschek				
	4249			4245,56	1—2	unscharf
4218,5		4219,3	4219,3	4219,41	3—4	scharf, fast halb; siehe Luft
4194,5	4193	4195,3	4194,3	4195,56	5	„ „ „ „ „
4170				4171,75	2—3	verschwommen nach Rot; s. Luft
4140,2		4140,80		4141,02	3	scharf; siehe Luft
4132,8		4134,2	4136,0	4133,89	5	breit, fast halb
				4034,04	4	scharf; 4033,70 Kayser u. R. im Bogen
4026,0				4025,92	3	sehr verschwommen; siehe Luft

Hartley u. Adeney	Hagenbach u. Konen	Exner u. Haschek	Kayser u. Runge Bogensp.	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
				3986,47	3	scharf
3984,9				3983,02	2	„ siehe Luft
3964,1				3965,23	3	zieml. scharf; siehe Luft
3960,3				3961,19	3	„ „ fast halb
3933,2				3934,40	1—2	verschwommen; siehe Luft
				3914,41	2	zieml. scharf; siehe Luft
3907,5						
3849,7				3850,62	4—5	scharf; siehe Luft
3840,2				3839,91	4—5	verschwommen; siehe Luft
3825,0				3824,38	1	zieml. scharf; siehe Luft
3739,0		3739,4		3740,34	5—6	breit, scharf, halb; siehe Luft
3722,4		3722,98	3722,92	3723,18	4	scharf
3720,5						
				3689,50	1	unscharf; siehe Luft
3686,0				3683,70	4—5	scharf
3651,6				3651,42	2	verschwommen, halb
				3639,80	3—4	scharf, fein; siehe Luft
3637,5		3638,00	3637,94	3638,00	4—5	„ „
3629,4				3629,96	2—3	breit
3597,8	3597	3597,7		3597,65	5	verschwommen
3566,0		3566,5		3566,79	4	unscharf, fast halb
3559,1		3559,6		3559,68	4	„ „ „
				3536,20	2	zieml. scharf
3533,7				3534,38	2	verschwommen
3520,3				3520,22	2	unscharf
				3506,24	1	Nebenlinie zur folgenden Linie
3504,6				3504,93	5	scharf
3498,3		3498,6		3498,73	4	„
3473,9		3474,1		3474,25	4	„
3459,0						
3451,1						
				3437,65	3—4	scharf, fein; siehe Luft
3425,9				3426,12	1	unscharf
3414,7						
3403,1						
3397,9						
3382,0	3383	3383,34	3383,24	3383,47	2	sehr scharf, fein
				3371,14	3	scharf
3336,4		3337,2		3337,55	2—3	unscharf
3303,2						
3279,7						
3273,0						
3267,6		3267,75	3267,60	3267,73	4	sehr scharf, fein
3246,6				3247,38	1	unscharf
3240,5	3241	3241,15		3241,24	1	„
3231,6	3233	3232,65	3232,61	3232,68	2	scharf, fein

Man sieht, soweit die früheren Messungen sich erstrecken, sind alle gemeinsam von G. Kirchhoff, W. Huggins, R. Thalén und A. de Gramont angeführten Linien von mir wiedergefunden worden. Eine Ausnahme machen die von W. Huggins allein gesehenen Linien $\lambda = 7020$, 6712, 5219, 5080, die ich auf keiner Aufnahme habe entdecken können. Ebenso fand ich nicht die von R. Thalén

angeführte Linie $\lambda = 5208{,}2$ und die Linien von A. de Gramont, $\lambda = 5352{,}5$ und $5089{,}0$. In dem Bereich der alten Messungen sind einige neue Linien angeführt, die ich nicht Verunreinigungen zuschreiben konnte. Einige der früheren Antimonlinien sind jetzt, nach genauen Messungen beider Elemente, mit größerer Gewißheit dem Stickstoff zuzuschreiben, besonders gilt dies für einige, nur von Hartley und Adeney und von mir bemerkte Linien im Violetten. Die nur von mir gesehenen Linien $\lambda = 4680{,}68$ und $4676{,}01$ erwähnt auch J. Herpertz in seiner Arbeit über das Geisslerrohrspektrum des Antimons.

Das Aussehen der einzelnen Linien ist ein ganz verschiedenes. Wenige Linien gehen in gleicher Breite durch das ganze Spektrum hindurch, die meisten sind an einem Ende stärker; es scheint, als ob sie nur von einer Elektrode ausgingen. Sie sind im allgemeinen nicht sehr scharf begrenzt. Eine dritte Art von Linien sitzt wie kleine Spitzen, sog. „tips“, an den Elektroden; sie reichen kaum bis zur halben Breite des Spektrums, sind teils scharf, teils verschwommen und unter den Bemerkungen als „halb“ angeführt. Sie sind mit Sicherheit als reine Metallinien anzusehen. Man wird aus diesem Grunde ein vollständiges Spektrum des Antimons nur erhalten, wenn die Entfernung der beiden Elektroden gering ist und die Breite des Spektralbildes nicht übersteigt.

Da das ganze Spektrum von einer großen Menge von Luftlinien durchsetzt ist, und diese bei der Erzeugung des Funkeus in Luft unvermeidlich sind, so habe ich in der folgenden Tabelle die von mir gefundenen Werte angeführt. In den ersten Spalten finden sich die ihnen entsprechenden Resultate früherer Messungen von W. Huggins, R. Thalén, W. N. Hartley und W. E. Adeney, Trowbridge und Hutchins,[20]) sowie von Neovius. Die Angaben, ob die Linien dem Stickstoff oder dem Sauerstoff zuzuschreiben sind, stammen von Neovius. Der Wasserstoff ist nur mit der Linie H_α, $\lambda = 6562$ vertreten. Die früheren Intensitäts- und Charakterbeurteilungen stimmen mit den meinigen überein. Vielfach finden sich im Spektrum Spuren von Banden. Um in ihnen Gesetzmäßigkeiten auffinden zu können, bedarf es größerer Dispersionsapparate. Versuche, an einem der großen Gitter des Instituts, von 6,5 m Krümmungsradius, das Spektrum aufzunehmen, waren ergebnislos. Die Funkenentladung war für die große Entfernung zu lichtschwach, so daß selbst Belichtungszeiten von 12—15 Stunden nicht den geringsten Eindruck auf der photographischen Platte hervorbrachten.

Tabelle 2. Luftlinien.

Huggins	Thalén	Hartley u. Adeney	Trowbridge u. Hutchins	Neovius	Element	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
6562	6562,1					6563,40	6	Hα verschwomm.
6482	6479,8					6482,28	4	zieml. scharf
5942	5941,6					5941,86	3	breit
5768	5768,3			5768,5	N	5767,80	1—2	unscharf
5746	5745,1			5747,5	„	5747,74	2	scharf
5709	5711,1			5712,3	„	5711,02	4	„
5686	5685,6			5686,3	„	5686,46	2	„
5680	5678,1			5679,8	„	5679,81	6	scharf, breit
5675	5674,6			5676,0	„	5676,32	2	„
5668	5666,1			5667,1	„	5666,89	6	„
5550	5550,1			5551,0	„	5552,56	2	zieml. scharf
5541	5541,1			5543,0	„	5543,94	2	„ „
5534	5534,1			5535,2	„	5535,72	3	scharf
5495	5495,1			5496,6	„	5496,18	3—4	„
5479	5479,1			5479,8	„	5480,06	1—2	zieml. scharf
	5454,1			5453,8	„	5454,44	1	unscharf }
5453	5453,1					5452,58	1	„ }
				5411,1	„	5412,40	1—2	„
				5356,9	„	5357,56	1	verschwommen
5338	5339,6			5339,7	„	5339,60	1	unscharf
				5329,1	„	5327,34	1	„
5319	5320,1			5320,6	„	5319,22	1	„
5179				5180,0	„	5179,68	4	„ nach Viol.
5172	5172,1			5172,5	„	5172,94	2	zieml. scharf
5163				5161,0	O	5165,27	1—2	breit
5045	5045,1			5045,7	N	5045,51	4—5	scharf
5024	5025,1			5025,8	„	5026,06	1	unscharf
			5011,06	5011,0	„	5011,18	2	zieml. scharf
5007	5007,5			5007,8	„	5007,26	2	„ „
				5005,7	„	5005,30	5	scharf, fein
5003	5003			5002,7	„	5001,56	5	„ „
4993	4993,7			4994,9	„	4994,52	2—3	„
			4915,02	4915,0	„	4914,50	1	unscharf
4804 0	4803,1		4804,7	4803,6	„	4803,80	3	scharf
4788	4788,1		4788,27	4788,5	„	4787,61	3	verschw. n. Viol
4781	4779,1			4780,1	„	4780,66	1	unscharf
4705	4706,7		4705,42	4705,6	O	4705,87	2	zieml. scharf
4699	4698,2		4699,40	4699,7	„	4699,25	1	„ „
4677	4675,2	4674,2	4676,4	4676,5	„	4676,06	1—2	„ „
4662	4661,7	4660,2		4661,9	„	4661,45	2	„ „
			4658,05	4658,1	N	4658,19	1	„ „
			4654,85	4654,8	„	4654,85	1	unscharf
4648	4649,2	4647,2	4649,25	4649,2	O	4649,20	5	scharf
	4642,2	4641,2	4643,45	4643,4	N	4643,13	5	„
4640	4640,2		4639,00	4639,0	O	4638,80	2	„
4629	4630,7	4628,9	4630,73	4630,9	N	4630,67	5—6	„
4621	4621,2	4619,9	4621,42	4622,0	„	4621,61	4	„
4613	4613,2	4612,3	4614,05	4614,2	„	4614,01	2—3	„
4608	4606,7	4605,6	4607,20	4607,2	„	4607,31	4—5	„
4600	4601,2	4600,1	4601,37	4601,3	„	4601,53	5	„
4596	4596,1	4595,0	4596,20	4596,6	O	4596,25	3—4	zieml. scharf
4588	4590,6	4589,3	4590,95	4591,1	„	4591,97	5	„ „ zgl. Sb.
4553		4553,2		4552,6	N	4552,55	2	breit, unscharf

Huggins	Thalén	Hartley u. Adeney	Trowbridge u. Hutchins	Neovius	Element	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
4533		4530,1		4530,3	*N*	4529,93	3	breit, unscharf
4506		4506,6	4507,72	4507,7	„	4507,15	4	zieml. scharf
4477		4476,6	4477,87	44$^{78,0}_{75,0}$	„	4476,35	1	verschwommen
4467		4466,1	4468,02	4467,8	*O*	4467,10	2	„
4458,7			4459,90	4460,0	*N*	4459,45	2	zieml. scharf
			4452,40	4452,7	*O*	4452,11	1	„ „
4448	4446,6	4446,0	4447,09	4447,3	*N O*	4447,21	6—7	scharf, fein
4437 ⎫			4443,0	4443,2	*O*	4442,90	1—2	zieml. scharf
	4432,1	4432,6	4434,27	4434,4	*N*	4433,79	4	breit, verschwom.
} *N*			44$^{31,90}_{30,04}$	44$^{32,0}_{30,4}$	„	4430,58	4	„ „
4422 ⎭		4425,9	4426,00	4426,1	„	4426,40	3—4	scharf
4416 ⎫			4417,17	4417,3	*O*	4417,24	3—4	„
4414 ⎭ *O*	4414,1	44$^{15,5}_{13,6}$	4415,00	4415,0	„	4415,12	4	„
		4402,6	4401,22	4401,3	*N*	4401,73	2	zieml. scharf
4398		4394,9	4396,30	4396,1	*O*	43$^{98,90}_{96,65}$	2	unscharf
				4392,4	*N*	4392,05	1	„
		4386,3	4385,40	4385,8	„	4387,09	2	zieml. scharf
		4378,0	4379,70	4379,7	„	4378,45	3	„ „
4364	4368,1	4365,8	4366,92	43$^{68,8}_{67,0}$	*O*	4367,35	4	scharf
	4350,5	4350,5	43$^{51,40}_{49,30}$	43$^{51,6}_{49,4}$	„	4350,01	3—4	scharf, zugl. Sb.
4347	4347,5	4348,2	43$^{47,94}_{47,47}$	4347,9	*N O*	4348,19	3—4	„
	4346,0	4343,9	4345,52	4345,8	*O*	4345,73	3—4	„
	4333,0	4335,9		4337,1	„	4337,34	1	„
		4330,8	43$^{32,40}_{31,20}$	4331,7	*N O*	4331,57	1	zieml. scharf
		4326,9	4325,90	4325,9	*O*	4325,55	1	„ „
		4324,6			„	4323,05	1	„ „
4318	4319,0	4318,7	4319,50	4319,9	„	4319,94	3	scharf
	4316,5	4316,2	4317,20	4317,1	„	4317,35	3	„
4278		4275,3	4274,82	4275,2	*N O*	4277,78	1	sehr verschwom.
		4253,4	4253,42	4254,1	*O*	4254,01	1	unscharf
4238		4240,6	4241,92	4242,1	*N*	4241,94	4—5	breit
		4236,4	4236,67	4237,0	„	4236,81	4	„
	4230,0	4228,9	4228,52	4228,9	„	4229,11	3	„
		4222,6	4223,17	4223,4	„	4223,82	3	„
				4219,2	„	4219,41	3—4	scharf, zugl. Sb.
		4216,5		4215,6	„	4215,85	1	verschwommen
4206		4206,3	4206,92	4207,2	„	4206,46	1—2	„
		4197,9	4199,2	4198,2	„	4199,65	1—2	„
				4196,5	„	4195,56	5	scharf, zugl. Sb.
4190	4189,5	4189,3	4190,00	4190,0	*O*	4190,01	3—4	„
4183	4184,5	4185,1	4185,32	4185,8	*N*	4185,89	3	„
			4179,92	4180,3	„	4179,59	2—3	verschwommen
		4176,8		4176,7	„	4176,51	4	„
4170			4172,12	4172,0	„	4171,15	2—3	„
	4155	4157,9	41$^{56,79}_{53,57}$	41$^{56,7}_{53,7}$	*O*	4154,90	3	unscharf
4149	4149,0	4152,7	4151,92	4152,0	*N*	4152,52	4	„
		4145,4	4145,87	4145,9	*N O*	4146,24	2—3	„

Huggins	Thalén	Hartley u. Adeney	Trowbridge u. Hutchins	Neovius	Element	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
						4144,95	2	unscharf
4142				$41^{42,4}_{40,7}$	*O* *N*	4141,02	3	scharf, zugl. Sb.
4130		4132,5		4129,3	*O*	4130,38	1	zieml. scharf
	4123,0	4123,7	4123,82	4124,0	*NO*	4125,36	1	„ „
4117		4119,0	$41^{20,46}_{19,36}$	$41^{20,6}_{19,4}$	*O*	4119,93	4—5	scharf nach Viol.
		4110,9	4111,01	4111,0	„	4111,20	3	verschwommen
4101		$41^{04,3}_{02,6}$	4105,21	4105,2	„	4105,29	4	scharf
		4096,5	4097,49	4097,3	*NO*	4097,71	3	verschwommen
4094		4092,6	4093,09	4093,1	*O*	4093,77	2	scharf
		4084,8	4085,24	4085,3	„	4085,28	2	„
			4078,33	4079,1	„	4079,30	1	„
	4075,5	4075,1	4076,19	4076,3	„	4076,39	5	„
4073	4074,0		4072,34	4072,4	„	4072,65	4	„
4069	$40^{71,5}_{69,5}$	$40^{71,4}_{69,2}$	4070,24	4070,1	„	4070,08	4	„
		4063,5		4063,7	*N*	4062,39	1	unscharf
		4057,2		4056,8	„	4058,22	6	scharf
4038	4040,1	4041,7	4041,39	4041,5	„	4041,84	5	verschwommen
			4035,34	4035,2	„	4035,91	2	unscharf
		4034,4				4034,04	4	scharf
		4025,3		4025,9	„	4025,92	3	verschwommen
4000	3995,1	3994,5	3995,10	3995,2	„	3995,41	7	breit, scharf
		3983,0	3982,97	3982,9	*O*	3983,02	2	scharf
		3972,5	3973,60	3973,5	„	3973,76	4	„
		3967,3	3968,70	3968,6	*N*	3965,23	3	zieml. scharf
				3961,6	*O*	3961,19	3	„ „
		3954,8	3956,17	3956,1	*N*	3956,01	4	„ „
				3947,5	*O*	3947,73	2	unscharf
		3944,5		3945,3	„	3945,54	2—3	verschwommen
		3939,2	3939,80	3939,7	*N*	3941,45	3	„
		3932,9	3935,10	3934,7	„	3934,40	1—2	„
		3918,5	3919,25	3919,2	*NO*	3919,47	5	scharf
						3914,41	2	zieml. scharf
		3911,7	3912,30	3912,2	*O*	3912,56	3	„ „
		3892,4	3893,50	3893,4	*N*	3893,24	1	verschwommen
		3881,9	3882,45	3882,6	*O*	3882,89	4	zieml. scharf
				3875,9	„	3872,56	1—2	breit
		3863,8	$38^{64,90}_{63,80}$	$38^{64,7}_{63,6}$	„	3865,65	1	„
			3857,40	3857,2	*NO*	3856,99	3—4	„ verschwom.
		3850,0	3850,70	3850,6	*N*	3850,62	4—5	scharf
		3839,3	3839,28	3839,8	„	3839,91	4—5	verschwommen
		3831,0	3830,60	3831,0	„	3831,32	2—3	zieml. scharf
				3824,4	*O*	3824,38	1	„ „
						3815,20	1	„ „
		3804,0		3804,3	„	3804,41	3—4	scharf
		3771,5		3770,9	*N*	3771,89	2	unscharf
				3754,6	*O*	3754,85	2—3	scharf
		3749,0	3749,80	3749,7	„	3749,81	3—4	„
		3739,7		3741,3	„	3740,34	5—6	breit, scharf, zgl. Sb.
		3726,6		3727,4	„	3727,42	3	zieml. scharf
		3712,2		3712,9	„	3713,43	1	verschwommen

Huggins	Thalén	Hartley u. Adeney	Trowbridge u. Hutchins	Neovius	Element	Kretzer	Intensität	Bemerkungen
						3693,98	1	verschwommen
						3689,50	1	„
		3639,0				3639,78	2	scharf
		3583,4				3581,95	1	unscharf
		3576,0				3576,82	2—3	zieml. scharf
						3573,31	1	„ „
						3569,21	1	„ „
		3437,0				3437,65	3—4	scharf, fein
		3329,3				3329,86	1	unscharf

II. Das Bogenspektrum im Roten.

Weniger zahlreich wie die Arbeiten über das Funkenspektrum sind die Untersuchungen, welche sich mit dem im elektrischen Lichtbogen verdampfenden Antimon beschäftigen. G. D. Liveing und J. Dewar[15]) im Jahre 1883 und später 1897 Fr. Exner und E. Haschek[25]) bestimmten den ultravioletten Teil des Bogenspektrums. Die ersten Untersuchungen des ganzen Spektrums, soweit es damals möglich war, von $\lambda = 2061$ bis $\lambda = 5743$ A.-E. unternahmen H. Kayser und C. Runge[21]) im Jahre 1893. Außerdem findet sich im „Atlas der Spektren der Elemente" von A. Hagenbach und H. Konen[35]) eine Photographie, die mit Hilfe des kleinen Gitters des Bonner Institutes angefertigt worden ist. Sie gestattet, die Wellenlängen von den „D"-Linien aufwärts annähernd zu bestimmen. Die Zahl der im Bogenspektrum auftretenden Linien ist nicht so groß wie im Funkenspektrum. Nach A. Hagenbach und H. Konen besitzt das Antimon oberhalb 4034 im Bogen nur wenige unscharfe und schwache Linien. Nach A. de Gramont gibt sowohl das in den Mineralien enthaltene Metall, wie auch das reine Antimon ein Linienspektrum überhaupt nur mit dem kondensierten Funken. Freilich ist das Antimon für Untersuchungen mit dem Lichtbogen ein ziemlich schwieriges Material. Es ist nicht möglich, Stücke des Metalls als Elektroden in den Stromkreis einzuschalten, wie es bei Eisen und Kohlestäben so einfach ist. Infolge seines niedrigen Schmelzpunktes, bei 630°, zersprüht es im Augenblicke des Stromschlusses raketenartig nach allen Seiten. Ein Bild des Lichtbogens läßt sich nur erzielen, wenn man Stücke des Metalls in den Kohlebogen bringt.

Auf diese Weise sind daher die von mir vorgenommenen Untersuchungen ausgeführt worden. Kohlestäbe von 20 mm Durchmesser

wurden möglichst weit und tief ausgebohrt, mit kleinen Körnchen des Metalles gefüllt und dieses im Lichtbogen zusammengeschmolzen. Dies wurde so oft wiederholt, bis sich innen ein fester Metallkern befand. Die so gefüllte Kohle wurde stets zur unteren positiven Elektrode genommen, als negative Elektrode wurde ein dünnerer Kohlestab benutzt. Trotz der Füllung mußte, während der Bogen brannte, immerfort neues Antimon in den Krater der positiven Kohle eingeführt werden. Bei reichlicher Anwesenheit von Metall war die Farbe des Lichtbogens hellgrünlichblau, dabei entwickelte sich stets in großer Menge Antimonoxyddampf, der auch durch Absaugen nicht ganz entfernt werden konnte und als weißer Staub auf die Apparate niedersank. Im allgemeinen brannte der Bogen ruhig bei einer Spannung von 220 Volt und einer Stromstärke von 5—8 Ampère. Die Aufnahmen wurden mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch oder 6300 Linien pro cm gemacht, das zuerst wieder nach der bekannten Methode justiert worden war. Als Platten dienten rotempfindliche „Colour Sensitive Plates", deren Größe mit der Kassette des Gitters übereinstimmte.

Das Licht des Bogens wurde durch eine Glaslinse auf den Spalt geworfen, vor dem wiederum, zur Abblendung der grünen und blauen Strahlen, ein Glastrog mit Kaliumbichromatlösung stand. Als Vergleichsspektrum wurde mit einer Quarzlinse das Eisenbogenspektrum 2. Ordnung über den Rand des Antimonspektrums geworfen; dies erforderte 3 Minuten. Die Expositionszeiten für das Antimon schwankten zwischen 6 und 10 Stunden. Die in mehreren Stellungen des verschiebbaren Spaltes erhaltenen Aufnahmen erstrecken sich von $\lambda = 5500$ bis $\lambda = 7500$ Å.-E. Auf allen Platten zeigte sich nach dem Entwickeln wie ein zarter Schleier ein Untergrund von unzählig vielen feinen Linien, die dem Bandenspektrum der Kohle angehören und stets stärker nach der langwelligen Seite jeder Platte hin auftreten, ein Beweis für die gute Empfindlichkeit dieser Platten gerade für rotes Licht. Außerdem fanden sich überall eine Anzahl von Metalllinien von verschiedener Intensität, die alle gleichlang über die ganze Breite des Spektrums sich erstreckten. Leider ergaben die Messungen, daß gerade die stärksten Linien von Verunreinigungen herrührten, namentlich von Calcium und Baryum. Die Linien, welche nach Abzug aller, aus den Beimengungen der Kohle stammenden Strahlen übrig blieben und dem Antimon zuzuschreiben sind, waren scharf und klar; die Intensität schwankte im

allgemeinen zwischen den Werten 3 und 5. Dies entspricht dem niedrigen Schmelzpunkt des Elementes, denn nach den Erfahrungen anderer Forscher scheint für das Bogenspektrum die Intensität des ausgesandten Lichtes dem Schmelzpunkt des Metalls proportional zu sein.

In der folgenden Tabelle stehen in der ersten Vertikalreihe die Antimonwellenlängen, die zweite Spalte enthält die Intensitäten; hierbei bedeutet 1 die niedrigste, 8 die höchste Intensität. Da in diesem Teile des Bogenspektrums noch keine Messungen unternommen worden sind, so finden sich nur 2, von Kayer und Runge im Bogen gesehene Linien, die mit meinen Messungen übereinstimmen. Im allgemeinen ist das Bogenspektrum zu verschieden, um seine Linien mit denen des Funkenspektrums vergleichen zu können.

Tabelle 3. Bogenspektrum.

λ	Intensität	Bemerkungen	λ	Intensität	Bemerkungen
5691,367	4		6392,391	3	
5700,439	3		6405,611	4	
5707,700	5	5707,63 Kay. u. R.	6495,173	6	
5730,517	6	5730,52 „ „ „	6505,657	3	
5774,769	3		6558,353	5	
5782,299	4		6564,269	5	
5814,040	3		6611,646	3	
5844,934	3		6648,344	4	
5912,357	5		7145,840	5	
6081,432	3		7181,089	4	
6097,839	5		7276,081	8	
6112,961	1		7279,591	8	
6178,840	2		7343,407	3	
6204,682	3		7367,404	8	
6332,395	5		7445,985	7	
6346,098	4		7480,194	6	
6388,522	2				

Ob alle angeführten Linien dem Antimon angehören, kann mit voller Gewißheit nicht behauptet werden. Möglich ist, daß die Linien geringster Intensität, $\lambda = 6112{,}961$, $J = 1$; $6178{,}840$, $J = 2$; $6388{,}522$, $J = 2$, die sonst nirgends angeführt sind, der mitverdampfenden Kohle ihren Ursprung verdanken. Auch ist nach Messungen von H. Lehmann[31]) die Linie 7146,45 eine Calcium- und 7280,25 eine Baryumlinie. Da aber meine Werte von diesen um eine halbe, bezw. ganze Å.-E. abweichen und die übrigen, von mir gefundenen Calcium- und Baryumlinien meist in den Hundertstel Å.-E. mit den früheren Messungen übereinstimmen, glaubte ich diese

beiden Strahlen dem Antimon beilegen zu können. Erst wenn von Beimengungen gänzlich freie Kohle benutzt werden kann und die vieltausendlinigen Banden dieses Elementes im Roten ausgemessen sind, wird es möglich sein, absolut sichere Bestimmungen zu machen.

Die Tabelle zeigt, daß die im äußersten Rot auftretenden Linien von außergewöhnlich starker Intensität sind, diese Erscheinung ist jedoch weniger dem Metall, als der größeren Empfindlichkeit der Platten nach der langwelligen Seite hin zuzuschreiben.

III. Das Flammenspektrum.

Nach den neueren Anschauungen ist der Unterschied zwischen Banden- und Linienspektrum in der Verschiedenheit der molekularen Kombinationen eines und desselben Elementes begründet, die wiederum von den jeweiligen Entstehungsbedingungen des Spektrums abhängen. Während nach dieser Ansicht das Auftreten eines Linienspektrums erst nach Zerfall des Moleküls, durch das selbsttätige Schwingen der einzelnen Atome ermöglicht wird, kommt das Bandenspektrum durch Schwingungen der ganzen Moleküle und Molekülgruppen zustande. Demnach treten Banden im Spektrum auf, wenn die Metalle oder ihre Verbindungen bei niedrigerer Temperatur verdampfen.

Erst nach Einführung der Konkavgitter mit ihrer großen und normalen Dispersion war es möglich, die Banden, welche früher nur als dunkle, nach Rot oder Violett abschattierte Streifen erschienen, aufzulösen. Sie waren damit in eine Fülle von feinen Linien zerlegt, über deren Anordnung zu Serien, der Serien wiederum zu Banden sich Gesetzmäßigkeiten auffinden ließen. Bekannt sind die aus den Untersuchungen des Stickstoffes abgeleiteten Deslandresschen Gesetze.[18])

Im Jahre 1864 war es A. Mitscherlich[6]), der zuerst die Aufmerksamkeit auf die verschiedenen, von Verbindungen herrührenden Bandenspektra lenkte. Die ersten Bemerkungen über ein Bandenspektrum beim Antimon finden sich in zwei Arbeiten von J. N. Lockyer[10]) und von J. N. Lockyer zusammen mit W. C. Roberts[11]) aus dem Jahre 1875. Sie untersuchten Absorptionsspektra, indem sie durch eine weißglühende Kalkröhre, in welcher das zu untersuchende Metall lag, die Knallgasgebläseflamme leiteten. Das Licht einer Bogenlampe konnte durch die mit Metalldampf gefüllte Röhre,

deren beide Enden mit Glas verschlossen waren, in den Spektroskopen fallen. Sie fanden, daß bei niederer Temperatur das Antimon ein kanneliertes, bei höherer jedoch ein kontinuierliches Spektrum im Blauen ergebe, und erklärten diese merkwürdige Ausnahme von der Regel durch die nicht genügende Reinheit des angewandten Materials. Bessere Erfolge in den Untersuchungen der Flammenspektra erzielte W. N. Hartley[22]) bei seinen im Jahre 1893 und 1894 vorgenommenen Arbeiten. Die zu prüfenden Substanzen wurden auf kleinen Blättchen von Cyanit oder Disthen, Al_2SiO_5, der praktisch unverbrennbar ist, in die Sauerstoff-Wasserstoffgebläseflamme gebracht und die Spektren durch einen Quarzspektrographen untersucht. Er unterscheidet 5 verschiedene Arten: Linien- und Bandenspektra, Bandenspektra mit Linien, mehr oder weniger kontinuierliche Spektra und endlich kontinuierliche Spektra. Das Spektrum des Antimons rechnet W. N. Hartley, nebst dem von Wismut, Gold, Zinn, Schwefel und Selen, zur zweiten Gruppe, zu den Bandenspektren. Er brachte metallisches Antimon in die Flamme und fand nach einer Expositionszeit von 30 Minuten zwischen $\lambda = 5511$ und $\lambda = 3573$ etwa zwölf schwache Bandenköpfe; außerdem gibt er noch 16 Messungen an, deren Zugehörigkeit zu Linien oder Köpfen er nicht mit Sicherheit bestimmen kann. Er glaubt, daß die auftretenden Banden dem Metall und nicht dem Oxyd zuzuschreiben sind, da auch Silber und Gold, die sich in der Gebläseflamme nicht oxydieren, ein Bandenspektrum liefern. Endlich findet sich noch eine Bemerkung über das Antimon in einer Arbeit aus dem Jahre 1905. J. Stark und R. Küch[36]) untersuchten die elektrischen und spektralen Eigenschaften des Lichtbogens zwischen Metallelektroden in evakuierten Röhren und benutzten dazu die von Heraeus in Hanau hergestellten Quarzglaslampen. Sie schreiben von der Antimonlampe, daß sie ein reiches Linienspektrum und daneben in beträchtlicher Intensität sehr zahlreiche Banden zeige.

Zu meinen Untersuchungen über das Flammenspektrum des Antimons benutzte ich, da eine zwölfstündige Aufnahme am großen Gitter und 4- bis 5-stündige an einem kleineren Gitter kein Resultat ergaben, einen Steinheilschen Glasspektrographen. Sein Prisma war so lichtstark, daß für das Eisenbogenspektrum die Expositionsdauer von 3 Sekunden vollkommen genügte. Zur Erzeugung der Flamme diente ein Linnemannscher Gebläsebrenner, aus dessen äußerer Röhre Leuchtgas, aus dessen innerer aber Sauerstoff in die Flamme strömte.

Die Sauerstoffzufuhr aus einer Stahlflasche mit komprimiertem Gase wurde derart geregelt, daß die Länge der Flamme ungefähr 15 cm, die Länge des inneren blauen Lichtkegels etwa 1 cm betrug. Die Flamme war horizontal gestellt und auf den Spalt des Spektrographen gerichtet. In den Strahlengang war eine Glaslinie eingeschoben. Es wurden orthochromatische Platten benutzt und die Untersuchungen sowohl mit reinem Metall als auch mit Antimontrioxyd vorgenommen. Bei den Aufnahmen mit reinem Metall wurde ein großes Stück Antimon mit einem Zahngestänge an einem Stativ befestigt und dann vor die blaue Reduktionsflamme, also in den heißesten Teil der Flamme geschoben. Das an dieser Stelle schmelzende Metall erfüllte die ganze Länge der Flamme mit seinem weißblauen Dampf. Durch Drehen am Zahngestänge konnte es immer an derselben Stelle gehalten werden. Das Oxyd wurde auf zweifache Weise in die Flamme gebracht. Entweder füllte man dünne Röhren aus Filtrierpapier, sog. Zigaretten, mit dem Pulver und führte diese von unten her in die Flamme ein, oder es wurde ein flaches Stück Antimonmetall eingespannt und darauf in der Flamme das Oxyd geschüttet. Die schmelzende Masse ergoß sich über die metallene Unterlage und erhärtete wieder im kälteren Teil der Flamme. So ließ sich leicht ein röhrenähnlicher Teller zusammenkitten, über den in seiner ganzen Länge die Gebläseflamme strich und das aufgeschichtete Oxyd verdampfte.

Es wurden auf 16 Platten ungefähr 40 Aufnahmen gemacht und über jeder in einem schmalen Streifen das Eisenbogenspektrum entworfen. Die Expositionszeiten schwankten von 10 Minuten an für das Oxyd bis zu ein und einer halben Stunde für das reine Metall. Das Spektrum erstreckte sich von den D-Linien bis zur Grenze der Lichtdurchlässigkeit für Glas im Violetten. Die mit reinem Metall gemachten Aufnahmen waren klar, zeigten aber sehr deutlich die stärksten Linien einiger Kohlenwasserstoffbanden, das sog. „Swansche Spektrum" der Leuchtgasflamme. Vergleiche meiner Messungen mit denen von J. M. Eder und E. Valenta[32]) ergaben das Vorhandensein der violetten C Bande ζ, der Gegenbande ε, sowie der ultravioletten C Bande η. Außerdem finden sich einige, auch im Bogen oder Funken auftretende Antimonlinien und auf einigen Platten erscheint wie ein zarter Untergrund ein Bandenspektrum. Die mit Antimonoxyd gemachten Aufnahmen sind im allgemeinen dunkler. Auf den meisten treten außer den genannten Kohlenwasserstoffbanden noch die blaue C Bande δ und



die grüne γ Bande auf. Als Verunreinigungen finden sich, jedenfalls von dem benutzten Papier herrührend, einige der stärksten Kaliumlinien. Auf andern Platten dagegen treten die Kohlebanden ganz in den Hintergrund, über das ganze Spektrum jedoch, bis ins Violette hinein, zieht sich eine Schar nach Rot abschattierter Banden, zwischen denen vereinzelte Antimonlinien auftauchen. Die besten aller Metall- und Oxydaufnahmen wurden ausgemessen, da aber die Länge des ganzen Spektrums nur 5 oder 6 cm betrug, mußte ich mich damit begnügen, außer den Linien nur die Lage der Bandenköpfe genauer zu bestimmen.

Da die Aufnahmen mit dem Spektrographen gemacht worden waren, so mußten die Messungen in anderer Weise wie beim Funken- und Bogenspektrum ausgeführt werden. Bekanntlich ist, im Gegensatz zur normalen Dispersion des Gitters, die Dispersion des Prismas eine anormale, stärker im brechbaren, geringer im langwelligen Teile des Spektrums. Es wurde nun zuerst in der üblichen Weise mit der Teilmaschine das Eisenspektrum ausgemessen, d. h. durch mehrmalige Messungen die Abstandsdifferenzen zwischen vielen, über das ganze Spektrum zerstreuten Eisenlinien von bekannter Wellenlänge genau bestimmt. Dann folgte gleicherweise, von einer als Anfangslinie dienenden Eisennormale, als solche benutzte ich die feine Linie $\lambda = 4823{,}6$, ausgehend, die Bestimmung der Abstände aller Linien und Bandenköpfe des Elementes. Die Wellenlängen selbst lassen sich dann sowohl theoretisch, wie graphisch bestimmen. Berechnen läßt sich die Lage der Linien nach den Formeln von Cornu und Hartmann. Die Cornusche Formel lautet:

$$(D - D_0)(\lambda - \lambda_0) = c^2.$$

Ganz ähnlich ist die Formel von Hartmann:

$$(s - s_0)(\lambda - \lambda_0) = c^2.$$

Aus dieser letzten Gleichung folgt:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c^2}{s - s_0}.$$

λ bedeutet die Wellenlänge und s den Abstand einer bestimmten Linie von einem festen Punkte aus. λ_0, s_0 und c^2 sind drei Konstanten, deren Werte man aus drei Gleichungen erhält, wenn man für λ und s die Wellenlängen und Abstände von einem und demselben festen Punkte für drei ziemlich benachbarte, ge-

nügend bekannte Strahlen einsetzt. In diesem kleinen Gebiete, etwa für höchstens 100 A.-E., gilt für dazwischen liegende Linien die Hartmannsche Formel. Immerhin ergaben die angeführten Rechnungen nur Annäherungen an die wahren Wellenlängen, weit genauere Resultate lieferte die graphische Methode. Es wurden zu diesem Zwecke die Wellenlängen der Eisennormalen auf Millimeterpapier als Abszissen eingetragen, hierbei entsprach 1 mm Abstand einer Å.-E. Auf diese Weise ließen sich die Zehntel Å.-E. mit Hilfe einer Lupe noch mit ziemlicher Genauigkeit schätzen. Als Ordinaten wurden die Abstände nach Rot oder Violett von der Linie $\lambda = 4823,6$, die als Nullpunkt diente, eingezeichnet und zwar derart, daß 1 mm auf dem Papier einer wirklichen Liniendifferenz von 0,033 mm, einem Zehntel der Ganghöhe der Schraube der Teilmaschine zugeordnet war. Durch Verbinden der eingetragenen Punkte erhielt man eine hyperbolische Kurve von über 5 m Länge. Aus dieser wurden durch Interpolation mit Hilfe der gemessenen Differenzen die unbekannten Wellenlängen bestimmt. Um die aus der Kleinheit der photographischen Platte entspringenden Ungenauigkeiten möglichst zu vermindern, vermehrte ich die Zahl der Messungen. Fast alle, zu den Wellenlängenbestimmungen benutzten Enddifferenzen sind das Mittel aus 10—18 Ausmessungen. Da auch jenseits der *D*-Linien, besonders auf einigen, mit rotempfindlichen Platten gemachten Aufnahmen, sich noch Spuren von Linien und Banden zeigen, versuchte ich mit Hilfe der Kurve auch diese zu bestimmen, doch können die Resultate bei der so geringen Dispersion im Roten, wo ungefähr 2000 Å.-E. auf einem cm zusammengedrängt sind, nicht mehr genau sein.

Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht aller im Flammenspektrum auftretenden Banden und Linien. In der ersten Spalte stehen die Wellenlängen, in der zweiten die Intensitäten, wobei 1 die schwächste und 7 die höchste Intensität bedeutet. In der dritten Vertikalreihe ist angegeben, ob eine Linie oder ein Bandenkopf vorliegt, die letzte endlich enthält Bemerkungen über frühere Messungen. Von diesen habe ich nur die den meinen am nächsten kommenden Werte angeführt. Die Zahlen von Hartley[22]) sind die mit dem Flammenspektrum, die von J. Herpertz[37]) mit dem Geisslerrohr erhaltenen Wellenlängen. Die Angaben von H. Kayser und C. Runge[21]) beziehen sich auf das Bogenspektrum, die der übrigen Forscher auf das Funkenspektrum des Antimons.

Tabelle 4. Flammenspektrum.

λ	Intensität	Charakter	Bemerkungen
3896,7	3	schwacher Bandenkopf	
3905,5	2	„ „	
3924,7	3	Linie oder Kopf	
3930,5	4	Kopf	3931,97 Herpertz
3935,4	2	Linie	3935,5 Hartley
3944,2	3	„	3944,1 Herpertz
3947,1	5	Kopf	3948,6 Herperrz; 3949,8 Hartley
3958,1	3	Linie oder undeutlicher Kopf	
3989,5	5—6	Kopf	3990 Hartley
4004,4	3	Linie oder undeutlicher Kopf	4006,2 Herpertz
4032,2	5	Linie	4033,7 Herpertz; Kayser u. Runge
4037,0	7	Kopf	
4059,2	6	Linie	4058,0 Herpertz
4065,8	5	„	
4068,7	5	„	
4077,6	6	Kopf	4079 Hartley
4131,5	7	„	4132 „
4147,0	4	undeutliche Linie	4145,2 Herpertz
4159,3	5	Linie oder Kopf	4158,1; 4162,8 Herpertz
4202,2	4	Linie oder Ende einer Bande	4200,59 Herpertz
4206,6	3	Kopf	
4243,5	5	„	4243,18 Herpertz
4248,0	5	Linie oder Kopf	4249 Huggins
4262,5	5	„ „ „	4263,5 Gramont
4267,5	5	Linie	4267,3 Herpertz
4274,1	6	Kopf	4273 Hartley
4301,5	5—6	undeutlicher Kopf	
4312,9	7	Kopf	4313,6 Gramont
4315,6	4	Linie	4314,48 Herpertz; 4315 Konen
4344,4	5	Kopf	4344,94 „
4352,7	4	Linie oder Kopf	4352,37 „ ; Exner u. Haschek
4396,4	5—6	Kopf	
4399,0	5—6	„	4399,6 Hartley
4448,8	5	„	
4489,7	5	Linie oder Kopf	
4504,3	6	Kopf, sehr scharf	4503 Hartley; 4505,5 Gramont
4522,8	3	undeutliche Linie	
4530,5	3	„ „	
4557,4	3	„ „	4557 Huggins
4559,9	4	Linie oder Kopf	
4595,9	4	„ „ „	4591,9 Herpertz; 4597,7 Herpertz
4616,7	5	„ „ „	
4621,5	5	„ „ „	4622 Huggins; 4620 Gramont
4675,8	4	Linie	4675,5 Hartley
4681,9	4	„	4679,5 Herpertz
4691,5	4	„	4691 Thalén; 4692 Gramont
4712,5	5	„	4712 Huggins u. Gramont
4735,7	5	Linie oder Kopf	4735 Huggins; 4735,4 Herpertz
4794,0	5	„ „ „	4794,62 Herpertz
4798,8	4	„ „ „	
4802,4	4	„ „ „	
4814,9	5	„ „ „	
4852,4	1	Linie	
4870,0	2	„	

λ	Intensität	Charakter	Bemerkungen
4877,4	1	Linie	4877,5 Thalén; 4877,3 Herpertz
4912,4	2	„	
4925,5	4	undeutliche Linie oder Kopf	
4931,4	4—5	Kopf	
4980,5	2	undeutliche Linie oder Kopf	
5043,2	3	„ „ „ „	5044 Huggins; 5044,45 Herpertz
5066,0	5	Kopf	
5070,1	5	„	
5085,8	5	unscharfe Linie oder Kopf	
5112,6	5	„ „ „ „	5112,5 Thalén u. Huggins
5125,4	5—6	Linie oder Kopf	
5157,5	4	Linie oder Bandenende	
5182,5	2	Linie oder Kopf	
5206,7	3	„ „ „	5208 Thalén
5276,7	5	Kopf	
5352,5	6	unscharfe Linie oder Kopf	5352,5 Gramont; 5352 Thalén
5429,4	5	„ „ „ „	
5494,2	6	Kopf	5490,6 Kayser u. Runge
5572,5	5	„	5569 Kirchhoff
5607,7	6	Linie	5607 Thalén u. Gramont
572.,8	5	Linie zum Kopf 5779,9	
5730,5	6	Kopf	5730,5 Kayser u. Runge
5758,7	6	Linie zum Kopf 5779,9	
5779,9	6	Kopf	
5815,5	5	Linie	
6013	4	Kopf	
6119	4	„	
6175	4	„	
gegen 8000	3	zwei Linien	

Wie schon erwähnt worden, sind über die Anordnung der Linien zu einer Serie, der Zusammensetzung von Serien zu Banden und über die Beziehungen zwischen den einzelnen Bandenköpfen selbst von Deslandres bestimmte Gesetze aufgestellt worden, indem er statt der Wellenlängen ihre reziproken Werte, die Schwingungszahlen in die Untersuchungen einführte. Diese Gesetze sind aber von ihm selbst nur als eine erste Annäherung bezeichnet worden, denn wie später H. Kayser und C. Runge und auch andere Physiker nachgewiesen haben, stellen sie die Struktur einer Bande nicht vollständig dar.

Das dritte Deslandressche Gesetz lautet:

„Die Köpfe der Banden bilden Serien, welche ähnlich angeordnet sind wie die Serien der Linien. Sie folgen der Gleichung:

$$N = A \pm B(m + C)^2.“$$

Wenn man sich eine Anzahl von Bandenköpfen als Serie wiederum zu einer vollständigen Bande ergänzt denkt, so findet

man mit dieser Formel für N die Schwingungszahl eines jeden, der Serie angehörenden Bandenkopfes. „A“, „B“ und „C“ sind Konstanten für diese Serie, „m“ durchläuft von Null an die Reihe der ganzen Zahlen. „A“ ist die Schwingungszahl des hypothetischen Kopfes der Bande, „C“ ist der Abstand dieses Kopfes von dem hellsten vorhandenen Kopf der Serie. Die Werte der drei unbekannten Konstanten erhält man aus drei Gleichungen, wenn man für „N“ die Schwingungszahlen dreier, nicht benachbarter Bandenköpfe nimmt. Setzt man für den ersten Kopf „$m = 0$“, so bezeichnet „m“ bei den beiden anderen Köpfen, der wievielte Bandenkopf in der Reihe, von jenem ersten an gerechnet, zur Aufstellung der Gleichung genommen wurde.

Mit Hilfe der angeführten Formel habe ich versucht, die von mir gemessenen Bandenköpfe zu Serien zu ordnen. Es ist mir auch gelungen, die jenseits meines Meßbereiches im Violetten von Hartley gefundenen Bandenköpfe mit einer einzigen Ausnahme in diese Serien einzufügen. Die drei letzten, im Roten liegenden Bandenköpfe, deren Lage nicht genau bestimmbar war, habe ich nicht zu den Rechnungen benutzt. Diejenigen Schwingungszahlen, die sich nicht in die Serien einordnen ließen, sind mit ziemlicher Sicherheit als zu Linien gehörig anzusehen. Eine nur aus der Theorie, aber nicht aus den Messungen hervorgehende Schwingungszahl ist unter der Rubrik „Bemerkungen“ als „ergänzt“ bezeichnet.

In den nachfolgenden Tabellen enthält die erste Spalte die Ordnungszahlen, nämlich den Klammerausdruck „$m \pm C$“. Dabei sind diejenigen Zahlen durch stärkeren Druck hervorgehoben, deren zugehörige Schwingungszahlen zur Aufstellung der Gleichung für die betreffende Serie dienten. In der zweiten Spalte stehen die berechneten, in der dritten die gemessenen Schwingungszahlen, beide mit 10^7 multipliziert; in der vierten Spalte sind die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Schwingungszahlen angegeben und die fünfte Reihe enthält die entsprechenden Wellenlängen. Die Zahlen unter den Bemerkungen bezeichnen die Serie, welcher die betreffende Schwingungszahl noch außerdem angehört.

Tabelle 5. Bandenspektrum.

Serie I.

$A = 1628,18$; $B = 0,7393$; $C = 15$.

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
11	1717,6	1719,5	+ 1,9	5815,5	
12	1734,6	1730,1	− 4,5	5779,9	
13	1753,1	1752,0	− 0,9	5707,63	Linie bei Kayser und Runge
14	1773,0	—	—	—	ergänzt
15	1794,5	1794,5	0,0	5572,5	
16	1817,4	1820,1	+ 2,7	5494,2	
17	1841,8	1841,8	0,0	5429,4	
18	1867,7	1868,2	+ 0,5	5352,5	
19	1895,0	1895,0	0,0	5276,7	
20	1923,9	1920,6	− 3,3	5206,7	
21	1954,2	1955,9	+ 1,7	5112,6	III
22	1986,0	1982,8	− 3,2	5043,2	III
23	2019,2	2017,7	− 1,5	4956,0	
24	2054,0	2053,3	− 0,7	4870,0	

Serie II.

$A = 1552,464$; $B = 0,344812$; $C = 34$.

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
33	1927,9	1929,5	+ 1,6	5182,5	III
34	1951,0	1951,0	0,0	5125,4	
35	1974,8	1973,9	− 0,9	5066,0	
36	1999,3	—	—	—	ergänzt
37	2024,5	2027,8	+ 3,3	4931,4	
38	2050,3	2050,2	− 0,1	4877,4	
39	2076,9	2076,8	− 0,1	4814,9	
40	2104,1	—	—	—	ergänzt
41	2132,0	2131,5	− 0,5	4691,5	
42	2160,7	—	—	—	ergänzt
43	2190,0	2193,0	+ 3,0	4559,9	
44	2220,0	2220,1	+ 0,1	4504,3	III
45	2250,[illegible]	—	—	—	ergänzt
46	2282,0	—	—	—	„
47	2314,1	—	—	—	„
48	2346,9	2346,0	− 0,9	4265,5	
49	2380,3	2379,7	− 0,6	4202,2	
50	2414,4	2411,4	− 3,0	4147,0	

Serie III.

$A = -804{,}6; \quad B = 0{,}06028; \quad C = 214.$

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
213	1930,2	1929,5	+ 0,7	5182,5	II
214	1955,9	1955,9	0,0	5112,6	I
215	1981,8	1982,8	+ 1,0	5043,2	I
216	2007,8	2007,8	0,0	4980,5	
217	2033,9	2035,6	+ 1,7	4912,4	
218	2060,1	2060,8	+ 0,7	4852,4	IV
219	2086,4	2085,9	− 0,5	4794,0	
220	2112,9	2111,6	− 1,3	4735,7	
221	2139,5	2138,6	− 0,9	4675,8	
222	2166,2	2166,0	− 0,2	4616,7	
223	2193,0	2193,0	0,0	4559,9	
224	2220,0	2220,1	+ 0,1	4504,3	II
225	2247,0	2247,7	+ 0,7	4448,8	
226	2274,2	2274,5	+ 0,3	4396,4	
227	2301,5	2301,8	+ 0,3	4344,4	
228	2328,9	2324,7	− 4,2	4301,5	V
229	2356,5	2356,5	0,0	4243,5	IV

Serie IV.

$A = 2549{,}77; \quad B = -0{,}47701; \quad C = -26.$

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
35	1965,4	1966,2	+ 0,8	5085,8	
34	1998,3	—	—	—	ergänzt
33	2030,3	2030,2	− 0,1	4925,5	
32	2061,3	2060,8	− 0,5	4852,4	III
31	2091,3	—	—	—	ergänzt
30	2120,4	2122,0	+ 1,6	4712,5	
29	2148.6	—	—	—	ergänzt
28	2175,8	2175,8	0,0	4595,9	
27	2202,3	—	—	—	ergänzt
26	2227,3	2227,3	0,0	4489,7	
25	2251,6	—	—	—	ergänzt
24	2275,0	2274,5	− 0,5	4396,4	III
23	2297,4	2297,4	0,0	4352,7	
22	2318,9	2318,6	− 0,3	4312,9	
21	2339,4	2339,4	0,0	4274,7	
20	2358,9	2356,5	− 2,4	4243,5	III
19	2377,5	2377,2	− 0,3	4206,6	V

Serie V.

$A = 3944,9$; $B = -0,100296$; $C = -122$.

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
127	2327,3	2324,7	− 2,6	4301,5	III
126	2352,6	2354,0	+ 1,4	4248,0	
125	2377,8	2377,2	− 0,6	4206,6	IV
124	2402,8	2404,2	+ 1,4	4159,3	
123	2427,6	—	—	—	ergänzt
122	2452,1	2452,1	0,0	4077,6	VI
121	2476,5	2477,0	+ 0,5	4037,0	VI
120	2500,7	2497,3	− 3,4	4004,4	
119	2524,6	2526,4	+ 1,8	3958,1	
118	2548,4	2547,9	− 0,5	3924,7	
117	2572,0	2570,7	− 1,3	3890	Messungen von W. N. Hartley
116	2595,4	2595,4	0,0	3853	
115	2618,5	2622,2	+ 3,7	3813,5	VII
114	2641,5	—	—	—	ergänzt
113	2664,3	2665,3	+ 1,0	3751,9	
112	2686,8	—	—	—	ergänzt
111	2709,2	2712,5	+ 3,3	3686,5	
110	2731,4	2731,4	0,0	3661	
109	2753,3	—	—	—	ergänzt
108	2775,1	2776,0	+ 0,4	3602	
107	2796,7	2798,9	+ 2,2	3573	

Serie VI.

$A = 3087,6$; $B = -0,32945$; $C = -45$.

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
45	2420,5	2420,5	0,0	4131,5	
44	2450,2	2452,1	+ 1,9	4077,6	V
43	2478,4	2477,1	− 1,3	4037,0	V
42	2506,5	2506,5	0,0	3989,5	
41	2533,4	2533,5	+ 0,1	3947,1	
40	2560,5	2560,5	0,0	3905,5	

Serie VII.

$A = 4317,4$; $B = -0,1200$; $C = -121$.

$m \pm C$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ berechnet	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Differenz	λ gemessen	Bemerkungen
122	2531,4	2533,5	+ 2,1	3947,1	VI
121	2560,5	2560,5	0,0	3905,5	
120	2589,4	—	—	—	ergänzt
119	2618,1	2622,2	+ 4,1	3813,5	V
118	2646,6	2646,9	+ 0,3	3778	Messungen von Hartley
117	2674,8	2676,4	+ 1,6	3748,5	
116	2702,7	2702,7	0,0	3700	
115	2730,4	2731,4	+ 1,0	3661	V
114	2757,9	2757,9	0,0	3626	

Da die Serien sich teilweise überlagern und die starke Intensität eines Bandenkopfes deshalb auch von dem Zusammenfallen mit einem anderen Kopf oder einem Bandenende herrühren kann, ließen sich keine befriedigenden Intensitätskurven aufzeichnen. In der Tat kann man sehen, daß im grünblauen Gebiete besonders zwei Serien übereinander herziehen. Es sind in der Tabelle die Serien II und III. Sie enden scheinbar an derselben Stelle, bei $\lambda = 5182{,}5$. Die Abstände der Bandenköpfe der einen Serie von den entsprechenden Köpfen der anderen Serie nehmen zuerst zu bis zur Maximaldifferenz von 9,5 zwischen den berechneten Schwingungszahlen 2076,9 in II und 2086,4 in III. Dann verringern sie sich wieder und treffen in der Schwingungszahl 2220,0 zusammen. Daher erklärt sich die starke Intensität, nämlich 6, der dieser Zahl entsprechenden Wellenlänge $\lambda = 4504{,}3$. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei andern, in zwei Serien vorkommenden Bandenköpfen, fast alle zeigen eine höhere Intensität. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gemessen	Vorkommen in Serie	Intensität
5112,6	1955,9	I und III	5
5043,2	1982,8	I „ III	3
4504,3	2220,1	II „ III	6
4396,4	2274,5	III „ IV	5—6
4301,5	2324,7	III „ V	5—6
4243,5	2356,5	III „ IV	5
4206,6	2377,2	IV „ V	3
4077,6	2452,1	V „ VI	6
4037,0	2477,0	V „ VI	7
3947,1	2533,5	VI „ VII	5

Die von W. N. Hartley[22]) gefundenen Bandenköpfe sind in den Serien V und VII untergeordnet. Wenn in den aufgestellten Serien sich Wellenlängen befinden, über deren Charakter in der Tabelle IV angegeben ist „Linie oder Kopf", so ist dies kein Grund, die Serie als falsch zu verwerfen. Denn wo auf einer Platte eine deutlich sichtbare Bande beginnt, findet sich an derselben Stelle bei andern Aufnahmen oft nur eine verschwommene Linie. Es mag diese Erscheinung von der Veränderlichkeit des Druckes herrühren. Schon A. Schuster hat im Jahre 1880 darauf hingewiesen und W. N. Hartley sagt in seiner Arbeit: „Im allgemeinen verschwinden bei verringertem Druck die Bandenspektra und ihr stärkster Rand bleibt als Linie bestehen. Dies ist der Fall bei Elementen, die

reine Bandenspektra liefern, bei solchen, die in ihren Spektren Banden und Linien zusammen haben, bleiben bei Druckverringerung die Linien und die Banden verschwinden." Die Frage, ob die auftretenden Banden dem Oxyd oder dem Metall zuzuschreiben sind, wage ich nicht zu entscheiden. Man könnte, obwohl die besten Bandenreihen sich auf den mit Antimonoxyd erzeugten Platten finden, annehmen, daß sie dem reinen Metall entstammen, weil das Oxyd in dem Reduktionsraum der Flamme verdampfte. Auch J. Stark und R. Küch[36]) haben bei Anwendung der Quarzglasvakuumlampe mit Antimonelektroden ein Bandenspektrum erhalten. Während meine Metallaufnahmen wenig zufriedenstellende Resultate lieferten, findet W. N. Hartley bei Benutzung von reinem Antimon ein schönes Bandenspektrum im Violetten. Ich glaube eine Erklärung für diesen Widerspruch darin zu entdecken, daß ich mit Sauerstoff und gewöhnlichem Leuchtgas arbeitete, während W. N. Hartley das Knallgasgebläse benutzte, dessen Temperatur bis 2700° geht, also wesentlich höher ist als die Leuchtgas-Sauerstoffflamme.

Vielleicht wird mit Hilfe von chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen das Rätsel über die Herkunft der Banden seine Lösung finden, besonders wenn erst bei Anwendung größerer Dispersionsapparate die einzelnen Banden des Metalls in ihre Linien aufgelöst worden sind. Die vorliegende Arbeit über das Flammenspektrum hatte nur den Zweck, die von J. N. Lockyer und W. C. Roberts, J. Stark und R. Küch gesehenen, von W. N. Hartley zum Teil gemessenen, aber im Bereich des ganzen sichtbaren Spektrums vorhandenen Banden festzustellen und die Wellenlängen der einzelnen Bandenköpfe zu bestimmen.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur.

(Die Numerierung bezieht sich auf die Indices im Text.)

1. A. Masson, Ann. chim. et phys. (3) **31.** 295—326. 1851.
2. D. Alter, Amer. Journal (2) **18.** 55—57. 1854.
3. G. Kirchhoff, Abh. Berl. Acad. 63—93. 1861.
4. W. A. Miller, Phil. Trans. **152.** I. 861—887. 1863.

5. W. Huggins, Phil. Trans. **154.** II. 139—160. 1864.
6. A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 1864.
7. R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. scient. Upsala (3) **6.** 1868.
8. M. A. Ditte, Comptes rendus **73.** 738—742. 1871.
9. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.
10. J. N. Lockyer, Phil. Mag. (4) **49.** 320—326. 1875.
11. J. N. Lockyer and W. C. Roberts, Proc. Roy. Soc. **23.** 344—349. 1875.
12. G. L. Ciamician, Wiener Berichte **76.** II. 1877.
13. G. L. Ciamician, Wiener Berichte **82.** II. 425—427. 1880.
14. W. N. Hartley, Trans. Dublin soc. (2) **1.** 231—238. 1882.
15. G. D. Liveing and J. Dewar, On the ultra-violett spectra of the elements. Phil. Trans. **174.** 187—222. 1883.
16. W. N. Hartley and W. E. Adeney, Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.
17. W. N. Hartley, Phil. Trans. **175.** II. 325—342. 1884.
18. H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi générale de répartition des raies dans les spectres des bandes. Comptes rendus **103.** 1886.
19. H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes commune à plusieurs spectres des bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corp solide. Comptes rendus **104.** 1887.
20. W. Marshall Watts, Index of Spectra. Manchester 1891.
21. H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Berlin 1893.
22. W. N. Hartley, Phil. Trans. **185.** A. 161—212. 1894.
23. Eugène Demarcay, Spectres électriques. 1895.
24. A de Gramont, Analyse spectrale directe des mineraux. Paris 1895.
25. Fr. Exner und E. Haschek, Wiener Berichte **106.** IIa. 1897.
26. W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. **6.** 169—232. 1897.
27. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. 1900.
28. H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Annal. der Physik. 4. Folge. Bd. 3. 1900.
29. A. de Gramont, Comptes rendus **134.** 1205—1207. 1902.
30. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. 1902.
31. H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Annal. der Physik (4) **8.** 1902.
32. J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903.
33. Fr. Exner und E. Haschek, Bogenspektren der Elemente. 1904.
34. J. Steinhausen, Enhanced lines. Dissertation. Bonn 1904.
35. H. Konen und A. Hagenbach, Atlas der Spektren der Elemente. 1905.
36. J. Stark und R. Küch, Phys. Zeitschrift **6.** 438. 1905.
37. J. Herpertz, Das Geißlerrohrspektrum des Antimons. Dissertation. Bonn 1906.
38. E. Néculcéa, Thèses. Paris 1906.
39. C. F. O. Meisenbach, Über den langwelligen Teil des Kalziumspektrums. Dissertation. Bonn 1907.
40. J. E. Purvis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14.** 217—227. 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 3.

Untersuchungen über den langwelligen Teil des Titanspektrums.

Von

Paul Fiebig.

Einleitung.

Nach der Entdeckung Vogels, daß photographische Platten sich durch Baden in absorbierenden Farbstoffen für die Absorptionsgebiete dieser Flüssigkeiten sensibilisieren lassen, vermochte man solche selbst für ultrarotes Licht empfindlich zu machen. Das Verfahren, die Platten selbst zu sensibilisieren, ist aber immer umständlich und zeitraubend.

Es war daher ein großer Fortschritt, als es vor wenigen Jahren der englischen Firma Wratten & Wainwright gelang, Platten herzustellen, die neben großer Empfindlichkeit im Roten noch den Vorteil haben, sich längere Zeit zu halten, was bei den selbstsensibilisierten Platten nicht der Fall ist.

Mit Hilfe dieser Platten sind nun im Bonner Institut in letzter Zeit mehrere Arbeiten über den langwelligen Teil der Spektren von verschiedenen Elementen ausgeführt worden.

Auch meine Arbeit hat in der Hauptsache den Zweck, das Linien- und Bandenspektrum des Titans in diesem Gebiete genauer zu untersuchen.

Frühere Arbeiten über das Titanspektrum.

Der erste, welcher das Titanspektrum beobachtete, war Thalén. Er fand etwa 200 Linien zwischen λ 6556 und λ 4163, von denen die Mehrzahl im Sonnenspektrum als Absorptionslinien vorkommen.

30 Jahre ruhten dann die Untersuchungen über das Titanspektrum. Erst 1895 erschien von Hasselberg eine neue Liste der Titanlinien des Bogenspektrums, welche bis λ 5900 reicht. Ihm gelang es vielfach nachzuweisen, daß Linien, die bei Thalén als breit notiert sind, in Wirklichkeit aus Liniengruppen bestehen, deren



einzelne Komponenten jede für sich im Sonnenspektrum entsprechende Linien haben, wodurch das Vorkommen des Metalls in der Sonne eine noch weitere Bestätigung erfährt. Hasselberg vermochte nicht — und zwar wahrscheinlich wegen zu großer Stromstärke — mit reinem Titan ein ruhiges Bogenlicht zu erhalten. Er verwandte deshalb Titansäure in Form von Rutil, dessen Spektrum aber große Verunreinigung durch andere Metalle aufweist. Hieraus erhellt, daß bei ihm gerade die Elimination fremder Linien den schwierigsten Teil der Arbeit bildet.

Nach Hasselberg wurden noch von Exner und Haschek die kurzwelligen Titanlinien gemessen.

Entschieden die besten Messungen, welche bisher vorliegen, sind die von Rowland in seinem Sonnenatlas.

Während die bisher erwähnten Arbeiten auf ein bloßes Ausmessen des Titanlinienspektrums hinauslaufen, beschäftigen sich die folgenden, meist neueren Untersuchungen mehr mit den Eigenschaften und dem Verhalten des Titanspektrums gegen äußere Einflüsse.

In seiner Arbeit über Verschiebung der Spektrallinien durch Druck führt Humphreys hauptsächlich mit Hilfe des Titans den Beweis, daß die Verschiebung durchaus nicht abhängt von dem Partialdruck oder der Dichte des Dampfes, ebensowenig von der Temperatur. Treten z. B. die Titanlinien als Verunreinigungen der Kohle auf, so liegen sie, bei gleichem Luftdruck, — an derselben Stelle, an der sie sich befinden, wenn möglichst große Mengen von Titan in den Bogen gebracht werden. Das von ihm aufgestellte Gesetz, daß für verwandte Elemente die Verschiebungen den Kubikwurzeln aus den Atomvolumen proportional sind, stimmt für Titan nicht so ohne weiteres; man muß erst eine Spaltung des Atoms in acht gleiche Teile annehmen, ein Zeichen, daß das Titan dissoziiert ist.

R. E. Loving hat im Gegensatz zu Humphreys den Druck vermindert, indem er den Titanbogen im Vakuum brennen läßt. Er findet, daß fast alle Bogenlinien verschwinden, so daß das erhaltene Spektrum mehr Ähnlichkeit mit dem Funkenspektrum bekommt; jedoch ist die relative Intensität keineswegs dieselbe für alle Linien.

Purvis entdeckte im Titan ein Element, das in hervorragender Weise das sogenannte Zeemann-Phänomen zeigt, d. h. wird die Lichtquelle in ein starkes Magnetfeld gebracht, so spalten sich die Linien in zwei oder mehr, die symmetrisch zu beiden Seiten der ursprünglichen Linie liegen. Er fand, daß die Linie 3252,03 sogar

in sechs, die übrigen in zwei, vier und hauptsächlich in drei Komponenten zerlegt werden.

Unter den Triplets ist bei ihm im allgemeinen die mittlere Linie mindestens zweimal so stark wie jede der beiden anderen. Allerdings sind einzelne vorhanden, bei denen die mittlere gleich stark oder sogar schwächer ist.

Was die Einwirkung des Magnetfeldes auf das Bandenspektrum des Titan anbetrifft, so wird eine große Anzahl von Bandenlinien schärfer und enger, während die stärksten in schwache, undeutliche Triplets geteilt werden. Andere Bandenlinien werden dagegen breiter, ohne daß man eine Teilung bemerken kann.

Néculcéa untersuchte die Einwirkung der Selbstinduktion auf das Funkenspektrum des Titans.

Er zeigt, daß beim Anwachsen der Selbstinduktion bis zu 0,00075 henry die Linien im äußersten Ultraviolett von λ 2655 bis λ 2067 ganz verschwinden. Eine Menge der Linien verschwindet sofort beim Einschalten von 0,00001 henry, andere allmählich, aber alle nehmen mit zunehmender Selbstinduktion ab.

Die Linie λ 2296,90 verdient besondere Erwähnung, da sie trotz ihrer großen Intensität ($i = 8$) sofort beim Einschalten der geringen Selbstinduktion von 0,00004 henry verschwindet.

Aus ähnlichem Verhalten gegenüber der Selbstinduktion glaubt Néculcéa schließen zu können, daß verschiedene Reihen von Linien die aufeinander folgenden Glieder von Serien sind; so die folgenden Reihen:

2414,0	2580,51	2540,13	2296,90
2375,08	2576,50	2527,90	2337,81
2346,86	2567,60	2516,15	
2339,02	2565,48		
2334,38	2563,47		
2331,71			

Die sogenannten „enhanced lines“ des Titans, Linien, die beim Übergang vom Bogen zum Funken besonders stark hervortreten, sind zuerst von Lockyer und Baxandall, dann von H. M. Reese untersucht und zusammengestellt worden. Lockyers Hauptarbeiten über Vorkommen und Verhalten der „enhanced lines“ im Fraunhoferschen Spektrum, in der Chromosphäre, in den Sonnenflecken und auf verschiedenen Sterngruppen laufen hauptsächlich auf Beobachtungen der „enhanced“ Titanlinien hinaus.

Schlüsse aus dem Verhalten des Titanspektrums auf die Beschaffenheit der Sonnenflecken.

Hale, Adams und Gale zeigen, daß das Sonnenfleckenspektrum durch folgende Punkte charakterisiert ist:

1. Durch die Tatsache, daß gewisse Linien des Elementes verstärkt, andere abgeschwächt sind oder unverändert bleiben,

2. daß alle verstärkten Linien sich auf den sichtbaren Teil des Spektrums beschränken, keine im Ultravioletten vorkommen, und daß sie im Roten, Gelben und Grünen vorherrschend sind,

3. durch die verhältnismäßig große Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes des Sonnenfleckenspektrums in den weniger brechbaren Teilen.

Alle diese Verhältnisse kehren beim Titanspektrum wieder, wenn man die Temperatur des Bogens erniedrigt.

Es werden z. B. 90% der untersuchten Titanlinien, die in den Sonnenflecken verstärkt sind, auch verstärkt, wenn man vom 30-Ampère-Bogen zu dem 2-Ampère-Bogen übergeht. Über 90% der Linien, welche in den Sonnenflecken schwächer sind, werden schwächer oder verschwinden im 2-Ampère-Bogen. Über 90% aller enhanced lines sind geschwächt oder abwesend im 2-Ampère-Bogen. Auch die Punkte 2. und 3. finden im Verhalten des Titanspektrums gegen Temperaturänderungen ihre Erklärung.

In einer weiteren Arbeit ziehen Hale und Adams aus der Art des Auftretens des Titanspektrums in den Sonnenflecken wichtige Schlüsse. Das Spektrum der Flecken wird nochmals einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und folgende Beobachtungen treten zutage:

1. Die Anwesenheit eines starken und scharfen Titanlinienspektrums in Verbindung mit schwachen Banden des Bandenspektrums,

2. die Tatsache, daß alle Natriumlinien, 80% der Ca-Linien und 25% der Cr-, Fe- und Mg-Linien, verbreitert sind, während dies bei den Titan- und Vanadinlinien nicht der Fall ist, ferner

3. daß Umkehrungen von Fleckenlinien gefunden werden, die schon von Young und Mitchell beobachtet wurden.

Erklärt können diese Beobachtungen werden, wenn man in dem unteren Teil der Flecken ein Dichtemaximum annimmt, und zwar müssen die Verbreiterungen durch sehr große Tiefe erklärt werden, da die Dämpfe sonst nicht so dicht sein können, die ver-

hältnismäßig großen Verbreiterungen hervorzurufen. Da nun die Titanlinien nie verbreitert sind, und da außerdem ein äußerst schwaches Bandenspektrum des Titans vorhanden ist, so muß man annehmen, daß der Temperaturunterschied im unteren und oberen Teil der Flecken gerade ausreicht, um einen Übergang des Titanbandenspektrums zum Linienspektrum zu bewirken. Die Annahme, daß die Temperatur der Fleckendämpfe in den oberen Teilen höher ist, liefert auch die einfachste Erklärung dafür, daß eine Reihe von Fleckenlinien umgekehrt sind, denn es werden immer dann Umkehrungen auftreten, wenn die oberen Dämpfe dicht genug sind, und wenn gegen die unteren Dämpfe eine genügende Temperaturdifferenz besteht. Weiter deutet noch die starke Absorption der weniger brechbaren Teile, besonders die des Titanbandenspektrums, das, wie gesagt, äußerst schwach ist, auf eine große Tiefe hin.

Eigene Untersuchungen.

Die photographischen Aufnahmen wurden an dem großen Rowlandschen Konkavgitter gemacht, welches einen Krümmungsradius von 6,6 m und 20000 Linien pro „inch" hat.

Als Lichtquelle benutzte ich den elektrischen Bogen zwischen zwei homogenen Kohlestäben, die bei städtischem Strome (220 Volt) nach Einschalten von Widerständen mit einer Stromstärke von etwa $^1/_3$—$^1/_2$ Ampère brannten.

Zuerst versah ich die positive Kohle mit einer tiefen Bohrung, in welche ich titan. oxal. ammon. einstampfte, um hierdurch eine kontinuierliche Titanflamme zu erhalten. Das sehr voluminöse Salz verpuffte oder schmolz zu einem kleinen Kügelchen von Titan am Boden der Bohrung zusammen.

Daraufhin nahm ich dickere Kohlestäbe von 20 mm Durchmesser und höhlte den unteren in der Mitte halbkugelförmig aus. Von Zeit zu Zeit führte ich in diese Höhlung mit Hilfe eines eisernen Nagels, dessen unteres Ende breit geschlagen war, neue Substanz ein. Da sich aber das Titansalz auch hier als unpraktisch erwies, verwandte ich von nun an mit gutem Erfolge reines, pulverisiertes Titanmetall. Eine kleine Menge desselben, in den unteren, positiven Krater eingeführt, schmolz sofort zu einer Perle zusammen, über welcher der Bogen sehr ruhig brannte und ein blendend helles, ruhiges und lang andauerndes Spektrum ergab. Da die Kohlestäbe sehr weit auseinander stehen konnten, ohne daß die Flamme des

Bogens unterbrochen wurde, so war es leicht, das Licht der glühenden Kohle vom Spalte fernzuhalten. Mit Hilfe einer Linse wurde das Bild des Bogens auf den Spalt, der bis auf eine Länge von 2 cm abgeblendet war, entworfen.

Die violetten Strahlen des überlagernden Spektrums zweiter Ordnung wurden mit Hilfe eines vor dem Spalt befindlichen Lichtfilters absorbiert.

Als solches benutzte ich eine 1 cm dicke Schicht einer konzentrierten Kaliumdichromatlösung, welche dicht vor dem Spalte aufgestellt war. Diese Lösung absorbiert nämlich alle Strahlen bis zur Wellenlänge λ 5200, so daß man bei Anwendung dieses Filters das rote und ultrarote Spektrum erster Ordnung gut untersuchen kann.

Die Belichtungszeit währte im ersten Teil $^1/_2$ Stunde, bei höheren Wellenlängen, von etwa 6000 ab 2—3 Stunden. Nach Beendigung der Belichtung nahm ich das Lichtfilter weg und schob eine Blende in die Kassette, so daß der obere Teil der Platte bedeckt war. An Stelle der Kohlestäbe klemmte ich Eisenstäbe in die Bogenlampe ein und warf dann auf den unteren Plattenteil bei einer Belichtungszeit von durchschnittlich 5 Minuten das Spektrum zweiter Ordnung des Eisenbogens, das mir beim Ausmessen als Vergleichsspektrum diente.

Die Platten mußten z. T. bei vollständiger Dunkelheit in die Kassette gelegt, herausgenommen und entwickelt werden. Die Zeit der Entwicklung richtete sich nach dem jeweiligen Entwickler und wurde vorher durch Entwickeln einer gewöhnlichen Platte probeweise festgestellt.

Ich erhielt so glasklare Platten, welche die Linien sehr scharf wiedergaben.

Bestimmung der Wellenlängen.

Die Messungen führte ich auf der Kayserschen Teilmaschine des Bonner Instituts aus, welche eine Schraube von der Ganghöhe 0,33 mm aufweist und gestattet, $^1/_{1000}$ der Umdrehung abzulesen.

Ausführlich wird diese Maschine nebst der Messungsmethode in Kaysers „Handbuch der Spektroskopie", Bd. I, S. 644 ff. beschrieben.

Die Wellenlänge jeder Linie ergab sich nun aus dem Mittel von vier Ablesungen, die bei je zweimaligem Hin- und Rückgang der Schraube gemacht wurden. Beim letzten Hin- und Rückgang

war die Platte um eine halbe Ganghöhe der Schraube verschoben worden.

Durch jedesmaliges Interpolieren des gemessenen Stückes mit Hilfe einer Kurve, welche sich aus den Abweichungen der von mir gemessenen Normalen ergab, ließen sich etwaige Fehler der Schraube eliminieren. Jede Linie wurde mindestens zweimal auf verschiedenen Platten gemessen, und wenn die dabei erzielte Genauigkeit zu wünschen übrig ließ, maß ich sie nochmals allein. Das Mittel aus allen Messungen nahm ich als Wellenlänge an. Als Vergleichslinien wurden bei den Platten, auf denen das Eisenspektrum erster Ordnung entworfen war, d. h. bei denen, die bis λ 6100 gingen, die Linien des Rowlandschen Sonnenatlas, bei den anderen die Kayserschen Eisennormalen benutzt.

Da aber die Koinzidenzmethode, die ich von λ 6100 an zur Anwendung brachte, nicht absolut genau ist, weil Furchungsfehler des Gitters immer vorhanden sind, so wird die angegebene Fehlergrenze für die längsten Wellenlängen wohl nicht ganz ausreichen.

Die Intensitätsangaben können natürlich keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben, da sie auf bloßen Schätzungen beruhen, die stets subjektiver Natur sein werden. Außerdem zeigen photographische Spektralaufnahmen infolge der variablen Empfindlichkeit der Platten eine gewisse Unsicherheit in der Intensitätswiedergabe. In meiner Tabelle gilt nun die Zahl 10 für die stärksten, 1 für die schwächsten Linien. (In zwei Fällen habe ich bei ganz besonders starken Linien als Intensität 12 angegeben.)

Aussehen des Titanspektrums.

Außer einer großen Anzahl von scharfen, teils sehr intensiven Linien zeigen meine photographischen Aufnahmen, besonders im langwelligen Teil, zahlreiche Bandenkanten und hiervon ausgehend eine Unzahl von Serienlinien, die über die ganze Platte hin dicht zusammengedrängt liegen. Das Titanspektrum besteht also aus Linien und Banden. Schon bei oberflächlicher Betrachtung kann man bemerken, daß die Banden sämtlich nach Rot hin auslaufen, d. h. die Abstände der feinen Linien, die von den Kanten ausgehen, werden nach Rot zu immer größer.

Meine Untersuchungen haben hauptsächlich den Zweck, den bisher noch nicht ausgemessenen roten Teil des Titanspektrums zu bestimmen. Bei der Ausmessung des Titanlinienspektrums habe

ich mich, wie aus der Tabelle hervorgeht, aber nicht nur auf den roten Teil beschränkt, sondern bin bis zur Wellenlänge λ 4200 heruntergegangen.

Ich vermochte die Wellenlängen von vielen Linien zu bestimmen, die noch nicht von Rowland gemessen sind, andererseits konnte ich feststellen, daß eine Reihe von Linien, die Rowland dem Titan zuschreibt, wahrscheinlich anderen Elementen zuzusprechen sind, da sie auf meinen Platten nicht vorhanden waren. Die letzteren habe ich ebenfalls in einer Liste zusammengestellt.

Eine Schwierigkeit, welche ich nicht ganz zu überwinden vermochte, lag häufig darin, festzustellen, ob eine nicht besonders starke Linie dem Linien- oder dem Bandenspektrum zuzuschreiben war. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß einige der gemessenen Linien, natürlich nur solche von geringer Intensität, in Wirklichkeit nicht dem Linienspektrum, sondern dem Bandenspektrum angehören.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
4203604	3			03,58	03,620
11884	1—2			11,85	
24958	2			24,96	
27816	2			27,80	27,822
38017	4		37,1	38,00	
45671	1			45,66	
49283	2			49,29	49,272
51765	1—2			51,77	51,783
51910	1—2			51,93	51,905
56191	6			56,18	56,287
58692	3			58,68	
60903	1			60,91	
61754	4			61,75	61,748
63294	9		63,6	63,28	63,290
65440	2			65,42	
65850	2			65,85	65,832
66380	2			66,37	66,374
70301	3—4			70,30	70,329
72581	4—5			72,57	
73461	1			73,45	
74744	8		73,6	74,73	74,746
76588	5			76,55	76,587
76796	1—2				
78386	4	Fe—Ti		78,34	78,390
79003	1—2			78,95	79,009
81527	6			81,49	81,530
82865	7—8		82,6	82,85	82,860
85161	5—6			85,15	85,164
86175	9			86,15	86,168
87560	9		87,6	87,55	87,566
88316	3			88,29	88,310
89241	9			89,23	89,237

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
4290076	2			90,07	90,080
90382	4—5			90,37	90,377
91094	8		91,3	91,07	91,114
91298	3			91,32	91,276
94271	7		94,4	94,28	94,204
95912	9		95,6	95,91	95,914 Cr, Ti
98825	10			98,82	98,828
99383	7			99,38	99,410 Fe, Ti
99793	7		99,8	99,79	99,803
4300206	7			00,19	00,211
00723	10			00,73	00,732
01240	10			01,23	01,158
02090	3—4			02,08	02,085
06075	12		06,0	06,07	06,078
08660	2—3		08,3	08,64	
11821	2			11,80	
13028	4—5		13,3	13,01	13,034
14505	5			14,50	14,479
14961	10	umgekehrt	14,3	14,95	14,964
15150	2			15,15	15,138
16965	2			16,96	16,962 Ti?
18815	8—9	Ti—Ca	18,8	18,83	
21830	6—7		20,8	21,82	21,813
25312	7		24,3	25,30	25,306
26510	6—7			26,50	26,520
30863	1	Ti—Ni		30,85	30,866
38081	5		38,3	38,05	38,084
41533	1			41,51	41,530 Ti?
44458	1—2	breit		44,47	44,451
46264	3			46,26	
50996	1			50,99	51,000
54212	2			54,20	
60640	3			60,60	60,644
67834	1			67,81	67,839
69100	1	Rowland 052		69,11	69,052
69812	3	„ 812		69,82	69,873
72540	2			72,54	
79389	2	bei Rowl. als V-Linien		79,40	79,306
84876	2	„ „ „ „		84,85	84,873
87005	1			87,00	87,007 Ti?
88232	1	schwach		88,22	
90110	1			90,11	91,192
94073	3		93,8	94,04	94,093
94188	1			94,19	94,225 Ti?
95198	7—8			95,17	95,201
96002	2			95,99	96,008
99932	3		99,3	99,92	99,935
4404431	8		03,8	04,42	04,433
16690	2			16,70	
17450	7			17,46	17,450
17877	2—3			17,88	17,884
18508	1			18,52	18,499
21919	4		18,6	21,92	21,928
22989	5—6			23,00	22,985
26226	5			26,24	26,201
27269	9—10		27,6	27,28	27,266
30536	4			30,55	

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
4431460	2			31,46	
32764	1			32,76	
34155	7			34,15	34,168
36753	3	breit		36,75	
38367	1			38,38	38,359
40508	5			40,49	40,515
41443	2			41,45	41,433
43962	6		43,8	43,97	43,976
44418	1			44,41	(44.566 V)
44724	1	Ti u. Fe		44,72	44,728
49314	8—9			49,32	49,313
50655	1			50,66	50,654
51070	8		50,3	51,07	51,087
53866	6—7		53,3	53,87	53,876
55491	9		55,8	55,48	55,485
57603	10		58,3	57,59	57,600
63537	2—3			63,52	63,569
63685	2—3			63,70	
65971	7			65,96	65,975
68657	6		69,3	68,65	68,663
69314	1			69,32	69,316
71005	1			71,00	71,017
71403	7			71,40	71,408
75018	4			75,00	75,026
79874	3—4			79,86	79,879
80733	2	Ti u. Ni		80,72	80,752
81426	8—9		81,8	81,41	81,438
82851	3	Ti u. Fe		82,84	82.904
89253	6			89,24	89,262
95180	1			95,19	95,182
96314	7		96,9	96,33	96,318
4501441	5		01,6	01,43	01,448
03938	2			03,92	
12910	8		12,4	12,88	12,906
18206	9		18,4	18,18	18,198
18855	2—3			18,84	18,866
22975	8—9		22,9	22,97	22,974
27485	8		27,1	27,48	27,490
33421	10		33,0	33,42	33,419
34132	4	Ti u. Co		34,15	34,139
34956	9			34,97	34,953
35739	8			35,75	35,741
36099	6—7	umgekehrt?		36,12	36,094
36230	8	umgekehrt?	36,5	36,25	36,222
44870	9		44,4	44,83	44,864
48949	9			48,93	48,938
49802	5	Ti u. Co	49,8	49,79	49,808
52637	9—10		25,7	52,62	52,632
55664	9		56,2	55,64	55,662
60100	2	Ti u. Ni		60,08	60,102
62813	2			62,80	62,814
63600	1			63,60	63,599
63938	4		64,1	63,94	63,939
72157	6		72,4	72,15	72,155
99399	1			99,40	99,408
4617453	9		17,6	17,41	17,451
23293	8		23,9	23,24	23,279

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
4629518	5	Ti u. Co	29,9	29,47	29,522
38054	1			38,04	38,050
39545	5			39,50	39,538
39845	5		39,7	39,83	39,847
40126	5			40,11	40,119
45364	3		44,9	45,36	45,368
50185	4			50,16	50,193
56228	2			56,20	56,228
56648	9		56,9	56,60	56,644
67764	10		67,4	67,76	67,768
75297	3—4			75,27	75,293
82083	10		82,4	82,08	82,088
90970	1			90,97	90,977
91502	6		91,5	91,50	91,523
93844	1—2			93,83	93,852
98938	7		98,9	98,94	98,946
4710350	5		09,8	10,34	10,368
15458	2			15,46	
22785	3			22,77	22,797
23348	2—3		23,6	23,32	23,359
31347	2			31,33	31,356
33600	1			33,58	33,604
42971	5		42,6	42,28	42,979
58301	7		57,8	58,30	58,308
59455	7		59,3	59,44	59,463
78450	2—3			78,44	78,441
81916	2			81,91	
92668	2—3		92,4	92,65	92,702
99974	3—4			99,95	99,984
4805597	4		05,2	05,56	05,606
20595	6		20,4	20,56	20,593
41062	8—9		40,9	41,00	41,074
48635	1—2		48,9	48,62	48,605
56198	6		55,9	56,18	56,203
68454	4—5		68,4	68,44	68,450
70317	6		69,9	70,28	70,323
81094	1			81,08	81,128
85263	5		85,4	85,25	85,264
4900091	5		00,1	00,08	00,095
13804	5		14,0	13,76	13.802
15418	1			15,40	15,414
20054	2		19,8	19,99	
21969	2		21,6	21,90	21,963
28530	2		28,3	28,50	28,511
38500	1—2		38,0	38,51	
64911	1		65,3	64,90	64,903
68762	1—2		68,5	68,75	68,769
73263	1—2	Ti u. Fe	73,0	73,25	73,281
75510	2		76,0	75,52	75,530
77924	1			77,92	
78372	2—3		78,6	78,39	78,372
81920	10		81,8	81,92	81,912
89323	3		89,1	89,33	89,325
91249	10		91,1	91,24	91,247
94315	1				
97272	3—4			97,26	97,283
99688	10		99,6	99,67	99,689

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
5001174	3—4		02,0	01,16	
02125	1				
06326	1				
07397	10		07,6	07,42	07,399
09828	3			09,81	09,829
13480	5		13,2	13,45	13,479
14440	12	wenn doppelt: J. 14466,7 14380,8	14,3	14,40	14,369
16350	7		16,3	16,32	16,340
20208	8		20,4	20,17	20,208
22484	1			·	
23050	8		22,2	23,02	23,052
25028	7		24,8	25,00	25,027
25754	5		25,8	25,72	25,749
28358	1	sehr schwach			
36091	9			36,10	36,089
36645	8		36,6	36,65	36,644
38584	8		39,2	38,55	38,579
40140	8		40,2	40,12	40,137
40779	2			40,78	40,787
43760	2		44,4	43,77	43,761
45590	2			45,58	45,582
46637	2	wahrsch. Bandenlinien			
47920	2	wahrsch. Bandenlinien			
48379	1	wahrsch. Bandenlinien			
48796	1	wahrsch. Bandenlinien			
53069			53,3	53,06	53,056
54285	1			54,30	
54617	1				
62287	3		62,3	62,30	62,284
64248	1			64,26	64,244
64843	10		65,4	64,82	64,836
66161	3		66,5	66,12	66,174
69512	1—2			69,56	69,592
71659	4		71,2	71,66	71,666
78574	1				
85528	2			85,55	
87246	5		87,5	87,24	87,239
5103373	1		03,5	03,39	
09605	2		09,7	09,65	09,601
13635	7		14,1	13,64	13,617
20612	7		21,0	20,60	20,592
29325	2		29,7	29,32	29,336 Ti?
33130	1			33,12	
36249	1				
45643	8—9		45,6	45,62	45,636
47650	8—9		48,1	47,63	47,652
52360	8—9		52,3	52,36	52,361
72863	2				
73924	10	umgekehrt	74,1	73,94	73,917
86519	3		86,2	86,57	
87741	2	Bandenlinie			
88853	5—6		89,4	88,87	88,863
93142	12	umgekehrt	93,4	93,15	93,139
94210	4			94,25	94,216
5201264	4		01,6	01,32	01,260

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
5206266	4—5		06,6	06,30	06,215 Ti, Cr
08034	3—4			08,08	08,111
10560	10	umgekehrt	10,6	10,55	10,555
12459	3			12,50	
13184	2	Bandenlinie			
18258	2				
19873	8		18,6	19,88	19,875
22855	6			22,87	22,849
23796	6			23,80	23,529
24478	9		24,1	24,46	24,471
24726	6			24,71	24,712
25098	9			25,15	25,198
26713	3		27,1	26,70	26,707
33964	3				
38745	7		39,6	38,77	38,742
46325	3			46,30	
46755	3			46,75	
47468	5—6		47,4	47,48	47,466
51120	3			51,14	
52273	8		52,1	52,26	52,276
55998	6		56,1	56,01	55,973
59780	2				
60173	3—4		60,7	60,18	
63667	5		64,0	63,71	63,669
66145	9		66,1	66,20	66,141
72494	2—3		72,6		
82546	6			82,61	82,576
83608	9—10	Ti und Co	83,9	83,63	83,613
84536	5				
84602	2	Ti und Fe		84,61	84,601
87086	2	Bandenlinie?			
88974	3		88,9	89,02	
95945	9		96,6	95,95	
97405	10		97,8	97,42	97,407
98137	3			98,61?	
98593	8		99,6		
5300183	1			00,18	
36975	3			36,96	36,974
38510	2		38,1	38,54	
41002	2	Bandenlinie			
41662	2			41,68	
51263	8		51,7	51,28	51,261
56230	2	Kantenlinie			
66832	4			66,85	
69805	8	Ti und Co	70,0	69,81	69,782
89368	5	81,20 bei H. und Th.?	81,4?	89,36	
90190	8			90,23	
92323	2	Bandenlinie?			
96778	6			96,78	
97271	9		97,3	97,28	
5404216	4		04,4	04,25	
07032	2				
09820	10		0,99	09,81	09,823
19015	2			19,00	18,979 Ti?
19390	2		19,2		
20328	2				
26463	7		26,3	26,48	

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
5429358	8		29,9	29,37	
35276	2	Bandenlinie			
36933	5			36,93	
38515	2	breit		38,53	
39235	2	"			
40645	3	"			
46799	5		47,1	46,80	46,797
48466	3				
49393	3		49,3	49,40	
52556	2	Bandenlinie			
53844				53,88	
60710	5			60,72	
71420	7		71,8	71,43	71,414
72556	3				
72896	3			72,90	
73703	3				
74440	4		74,6	74,43	74,436 Ti?
74727	3				
77908	8		77,8	77,92	77,901
79222	3	Bandenlinie			
81642	7	Ti u. Fe	81,5	81,64	81,652
82080	6			82,09	
85650	3				
88428	6—7		88,1	88,44	
90371	9		90,2	90,38	90,367
95614	3				
5504112	6		04,2	04,10	04,117
10367	3				
10653	3				
11995	3	(scharf)		12,00	
12745	10		13,2	12,72	12,741
14558	8			14,58	14,563
14776	9		14,8	14,78	14,753
17651	2				
19490	2				
24898	2				
30719	2				
31005	3				30,997
42069					
43386	3				
53548	4				
60790	3				65,700
65699	9		66,0	65,70	
70736	3				
81599	3				
82196	3				
83228	3	unscharf			
85892	4				
97913	3	Linie der Kante			
98662		Die Linien: 98716 94691 88975 01508 sind dem Ca zuzuschreiben			
98716	3	Kantenlinie			
5603016	3	breit			

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
5603926	3				
14096	3	bes. starke Bandenlinien?			
15949	3	,, ,, ,,			
17822	4	,, ,, ,,			
20458	3	,, ,, ,,			
22731	3	,, ,, ,,			
35582	4				
41900	3				
43005	3				
44356	9		44,3	44,37	44,365
48793	6		48,3	48,81	48,796
54285	3				
62384	9		62,8	62,37	62,374
63165	7	Ti, Fe		63,16	63,155
75637	9		75,7	75,61	75,647
80140	5		80,3	80,15	
89692	9		89,8	89,70	89,694
97810	3				
5702893	7		02,7	02,92	02,876
08435	6			08,46	
12079	7	Ti u. Fe		12,07	
14096	5			14,12	
15320	9	Ti (Ni u. Fe)	15,2	15,30	15,308
16670	7			16,71	16,671
20654	8			20,70	20,666
39700	8		39,2	39,69	
40210	6			40,20	
62480	8				62,479
66549	8			62,52	66,550
74252	8			66,56	74,250
81011	5			74,27	81,130
82257	2			81,04	
86196	9			86,21	86,193
5804501	9			04,45	04,479
10139	2	Kantenlinie breit			
23928	3			23,95	
59833	4				
66670	10		66,5	66,69	66,675
80497	4			80,55	
99530	9		00,2	99,56	99,518
5903550	4				
05202	2				
05442	3	unscharfe Kantenlinie			
14380	3	unscharf			
18768	7		19,0		18,773
22341	8		21,5		22,334
32352	3				
38050	5				
41990	8				41,985
50206	2				
53389	10		52,0		53,386
61366	2				
66057	9—10		65,5		66,055
70088	2				
77006	2				
78766	9		78,2		78,768
99898	4		98,9		99,920

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
6020190	3				
64860	7—8		64,7		64,853
85456	10	Ti u. Fe	83,4		85,470
90080	1—2	auch Fe			
91401	9—10		90,6		
93044	4				
98893	5		97,6		
6102956	5	Ca?			
06338	1				
21244	3				
22460	8	Ca?			
26442	10		25,4		26,435
36815	2				
37894	2				
41948	7—8	Fe, Ba?			41,938 FeBa
46438	4				
49018	2	Kantenlinie			
49952	1				
56234	2	Bandenlinie?			
58748	2				
84702	2				
86374	2				
87208	2				
6215470	9		14,3		
20197	3				
20704	8		21,1		
21530	3				
21808	3				
27882	1—2				
30928	2	unscharf			
35548	3				
39400	2	breit			
58340	10		57,6		58,322
58935	10	nach rot schwach			58,927
61319	10		60,4		61,316
75811	2	Kantenlinie			
76097	2				
95420	3				
6301748	2				
03961	7				
12443	7				
18246	5				
21913	3	unscharf			
27832					
30549	4				
36320	7				36,329
66574	7				66,564
93821	3	Ti u. Fe (letztere stärker)			
6400223	3	auch Fe			
08091					
10988					
19329					
65030	2				
67661	2				
76373	1—2				
94015	1				
94120	4				

Wellen-länge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
6497140	3				
97928	2				
98532	1—2				
6508360	3				
36702	1				
44312	1—2				
46505	9		43,1		46,479
54471	9				54,470
56303	9—10		56,0		65,308
76072	1—2				
75437	1				
94026		schwach breit			
94364	1				
95576	1				
96490	1				
99350	5				99,353
6661361	2				
66714	2				
67998	2	breit			
77372	3				
82278	1				
83571	1				
92026	3				
96114	1—2				
6708071	2				
16922	3				
17964	2	breit			
18116	1				
18450					
43338	5				43,381
60828	2	schwach u. breit			
68992	3				
6809188	1				
37304	2				
44842	2				
50482	2				
55970	2				
60640	2				
61708	4				61,770 Ti?
72558	2				
74856	2				
6923270	1—2				
54586	2				
80852	1				
82388	1				
83036	1				
7010016	2				
21912	1—2				
39060	1				
40738	1				
69344	1—2				
71062	2				
73402	1				
90169	2				
94312	3				
7190208	2				
7209786	6				

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Thalén	Hasselberg	Rowland
7216590	2				
45218	3				
52070	3				
63840?	1				
7345068	2				
58028	1				
64465	1				

Linien, die Rowland dem Ti zuschreibt, die von mir aber nicht gefunden wurden.

Rowland	Intensität	Hasselberg	Intensität	Exner u. Haschek	Intensität	Eigene Messung
4203935	00					
24792	00					
48485	I					
72701	II					
88038	II			88,04	1	
98136	I					
4305614 Fe, Sr, Ti, Cr	III			05,65	1	
94225	II	94,19	1,2	94,11	5	94,188
4453486	II	53,48	3	53,52	8	
63843	0000					
64617 Ti?	II	64,60	1,2	64,62	1	
97842	ON	97,90	1,2	97,91	2	
4655967	0	(55,82)	2	55,85	1	
57380 Ti?	II	57,35	1,2			
77096	00					
77604	00					
4709153	I					
64108 Ti, Ni	4 d					
69991	00 N	69,94	2			
71279 Ti, Co	00					
96373 Cr, Ti	00	96,36	2			
98293 Ti	000					
4808733	00	08,70	2			
11235	00	11,24	2			
12427	0000	12,40	1,2			
25666	000	25,63	1,2			
27804	00	27,74	1,2			
36313	0000	36,25	2			
82518	000	(82,53)	1			
4901152*	0					
37902	000	37,94	1,2			
58431*	00					
5041499*	00					
68485 Cr, Ti	0000	68,47	1,2			
72479*	0					
73637*	00					
75480*	00					
76807*	00					
85341	0000					
5127533 Ti, Fe	III					
54244 Ti, Co	II					

Rowland	Intensität	Hasselberg	Intensität	Exner u. Haschek	Intensität	Eigene Messung
5186073	II					
5206215 Cr, Ti	V	06,30	1,2			
23529*	0000					
25198 Cr, Ti, Fe	00	25,15	2,3			
82576	00	82,61				82,546
84281*	I					98,593
98672	0	98,61				98,593
5487724*	00N					
5523469*	000					
23550*	000					
90927*	000					
91039*	000					
5647461*	00					
5727271 Ti, N*	00					
81130 Cr, Ti	00	81,04				81.011
97815 Ti?	000					
6215630	000					
6913284 Ti?	0000					

Die mit einem Sternchen versehenen Linien sind bereits von Lockyer als nicht dem Titan angehörig erkannt worden!

Bandenspektrum des Titans.

Am eingehendsten hat sich Fowler mit dem Bandenspektrum des Titans beschäftigt. Die äußere Ähnlichkeit des für die Antarian-Sterne charakteristischen Bandenspektrums mit dem Titanspektrum veranlaßte Fowler, weitere Untersuchungen anzustellen.

Die Kanten der Titanbanden und die der im Sternspektrum vorkommenden Banden wurden genau gemessen und verglichen.

Die sich ergebenden Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenze; der Beweis dafür, daß auf den Antarian-Sternen Titan vorhanden ist, war erbracht.

Durch eingehende Untersuchungen stellte Fowler fest, daß das Bandenspektrum dem Titanoxyd zugesprochen werden muß. Er verwandte Titanchlorid ($TiCl_4$), eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die sich im elektrischen Bogen sofort in Titanoxyd und Titanoxychlorid verwandelt.

Zunächst wurde Titanchlorid in Vakuumröhren zum Leuchten gebracht. Außer den drei Titanchloridbanden bei λ 4199,5, 4192,7 und λ 4188 zeigten sich keine weiteren Banden. Ebenso blieben die Titanbanden beim Leuchten in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre aus.

Dagegen erschienen die Banden, wenn der Bogen in Luft zwischen Kohlestäben, die mit Titan gefüllt waren, brannte, ebenso,

wenn der Funke durch Dämpfe von Titanoxychlorid ging, und schließlich noch in der Sauerstoffleuchtgasflamme, in die Titanoxychlorid gebracht wurde.

Alle diese Beobachtungen lassen kaum einen anderen Schluß zu als den, daß das Bandenspektrum dem Titanoxyd zuzuschreiben ist.

Die sehr ausführliche Liste der Titan-Bandenkanten von Fowler zeigt nicht allzugroße Übereinstimmung mit der von mir aufgestellten.. Dies liegt vielleicht daran, daß von Fowler ein Prisma, welches doch nur eine verhältnismäßig geringe Dispersion haben kann, verwandt worden ist, während ich meine Aufnahmen am großen Rowlandschen Gitter gemacht habe. Fowler hat infolgedessen oft Anhäufungen von Linien als Kanten gemessen, die bei mir vollkommen aufgelöst sind. Ich hoffe daher sicher, daß meine Liste von Bandenkanten an Genauigkeit der Messung ersetzt, was ihr an Vollständigkeit abgeht. Außer Fowler haben noch Hale und Adams einige Kanten mit Hilfe eines Plangitters bestimmt. Letztere, ebenso die von Fowler gemessenen Kanten, welche für einen Vergleich mit meinen Messungen in Betracht kommen, habe ich in der folgenden Liste zusammengestellt.

Bandenkanten.

λ Fowler	λ Hales u. Adams	λ Fowler	λ Hales u. Adams
5167,00		6174,60	
5169,51		6186,77	
5240,71		6215,35	
5356,21		6222,72	
5359,07		6268,35	
5448,48		6275,70	
5449,07		6479,40	
5597,92	5597,98	6484,00	
5603,98		6512,80	
5629,53	5629,52	6634,40	
5661,68		6651,50	6651,62
5694,56		6681,00	6681,11
5728,13		6714,10	
5790,86		6748,00	
5811,28		6782,00	
5863,55		6815,10	
5905,10		7054,50	7054,60
6149,20		7087,80	7087,90
6158,86	6158,84	7125,50	7125,89

Die verschiedensten Versuche stellte ich an, um ein gutes Bandenkantenspektrum zu erhalten. Damit ein möglichst kühler

Lichtbogen gewonnen würde, wurden Kupferelektroden verwandt, von denen die eine mit ihrem unteren Ende in Wasser getaucht war. Von mir gemachte Aufnahmen an einem Gitter mit kleinerer Dispersion sollten eine größere Anzahl von Kanten ergeben. Von der Bogenflamme ging ich schließlich zur Sauerstoffleuchtgasflamme über, die mit Titansalz beschickt wurde. Der Reihe nach verwandte ich verschiedene Salze als titan. amm. oxal., Titandioxyd und andere.

Alle diese Versuche hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg; entschieden am besten waren immer noch die ursprünglichen Aufnahmen mittels elektrischen Kohlebogens am großen Rowlandschen Gitter.

An eine gesetzmäßige Ordnung der Kanten war nicht zu denken, da sich wohl sehr viele Kanten und Unterkanten der Beobachtung entzogen. Vielleicht wird man später mit einem geeigneteren Salz bessere Resultate erzielen!

Was ich in der folgenden Liste der Titanbandenkanten als Kantenlinie bezeichnet habe, ist wahrscheinlich eine Anhäufung von vielen Linien, so daß man glauben möchte, eine Kante vor sich zu haben.

Wellenlänge	Bemerkungen	Wellenlänge	Bemerkungen
5167389	scharfe Kante	6215104	(andere Platte: 081)
69360	Unterkante	22350	sehr schwach
5240659		68195	sehr gute Kante
43003		75393	schwach aber scharf
45013		75811	Kantenlinie
56230	Kantenlinie	6334916	schwach
5358998		6447874	(6478888 vielleicht auch eine Kante!)
5448962			
5597863		79079	
97913	Kantenlinie	83675	
5603905	scharfe Kante	6512040	
29365	„ „	65791	
61695	„ „	69252	
94532		6634325	
5727847		51483	vielleicht etwas kleiner
56352		80972	sehr scharf
89624	(viell. auch 89717)	85946	
5810108		96264	sehr gute Kante
10139	Kantenlinie?	6714260	und 6713771
61658		47782	
05392	?	81460	
5905442	Kantenlinie	6814898	
6148895		6926132	
49018	Kantenlinie	7054482	
59282		87827	schwache Kante
74460		7125152	
86544		25774	

Struktur der Linienserien.

Zunächst erschien es vollständig aussichtslos, die unendlich vielen, dicht beieinander liegenden, feinen Linien in Serien zu ordnen. Nur an zwei verschiedenen Stellen gelang mir dies einigermaßen, und zwar in der Gegend λ 5150 bis λ 5350 und λ 6150 bis λ 6220.

Die Schwierigkeiten, welche sich dem Auffinden der einzelnen Serien entgegenstellten, waren zum Teil recht erheblich. Zunächst wurden besonders intensive, augenscheinlich einer Serie angehörende Linien, so weit es ging, bezeichnet und allein gemessen. Dies gelang gewöhnlich auf einer Strecke von 1—2 cm. Dasselbe Stück nahm ich alsdann nochmals vor, um sämtliche vorkommende Linien ohne Rücksicht auf Intensität und Stärke zu messen. Durch die erste Serie erhielt ich eine zweckmäßige Einteilung der Linien, insofern es jetzt leichter war, zunächst mit Hilfe von Probeversuchen und dann mit der Teilmaschine und Lupe andere Serien zu finden. Da die Serien sich zum Teil überdecken, so fallen häufig Linien der einen Serie mit solchen der anderen zusammen. Naturgemäß sind solche Linien, die also zwei verschiedenen Serien zuzurechnen sind, nicht sehr scharf; sie werden sich in beide Serien nicht besonders gut einordnen lassen. Da die Serienlinien so außerordentlich dicht beieinander liegen, hielt ich es nicht für nötig, die Schwingungszahlen der Linien auszurechnen. Schon geringe Ungenauigkeiten würden nämlich bei der Winzigkeit der Abstände die Anwendung von Gesetzen auf die Linien illusorisch machen.

Ich mußte mich also darauf beschränken zu zeigen, daß die Abstände allmählich zunehmen, und zwar soweit Linien vorhanden sind. Die zweiten Differenzen nehmen deutlich zu, was leicht zu erkennen ist, wenn man von mehreren, vielleicht zehn aufeinander folgenden zweiten Differenzen am Ende und am Anfang der Serie die Mittelwerte nimmt und miteinander vergleicht. Es scheint demnach für die Titanlinienserien nicht das Deslandersche Gesetz gültig zu sein.

Für die folgenden Listen der Serienlinien habe ich noch zu bemerken, daß ich als Normalen Rowlandsche Titanlinien gebraucht, da ich erst später an die Ausmessung des Titanlinienspektrums gegangen bin. Um festzustellen, wieviel Linienserien von einer Kante ausgehen, nahm ich, da es mir nicht gelang, die Linien bis zur Kante hin aufzulösen, eine Berechnung der Kanten nach dem Deslanderschen Gesetz vor, was allerdings nur angenäherte Werte

ergeben kann, die aber für meine Zwecke völlig genügen. Für die Serien 1, 2, 3 erhielt ich fast gleiche Werte, die zwischen λ 5136 und λ 5138 schwankten. Serie 4 und 5 ergab λ 5160 bis λ 5161, Serie 6 hatte allein die Kante λ 5153,4.

Weiter hatten die Serien 1a, 2a und 3a ihre Kanten zwischen λ 6149 und λ 6150. Wahrscheinlich ist dies die von mir gemessene Kante λ 6148,895. Bei Serie 4a schwankte die berechnete Kante je nach den eingesetzten Werten zwischen λ 6128 und λ 6140.

I. Serie. VI. Serie (intensiv).

Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
5349786		5261958	
46625	3161	57777	Δ/2 = 2091
43466	3159	53650	Δ/2 = 2068
40343	3123	51610	2040
37287	3056	49573	2027
34246	3041	45545	Δ/2 = 2019
31211	3035	39645	Δ/3 = 1966
28220	2991	37726	1926
25266	2954	35817	1909
22337	2929	33967	1850
19456	2881	32133	1834
16602	2854	30330	1803
13769	2833	28560	1770
10976	2803	26853	1707
08188	2788	23503	Δ/2 = 1675
05419	2768	21870	1633
02703	2716	20247	1623
00039	2664	18650	1597
5294764	Δ/2 = 2637	17102	1548
92167	2597	15566	1536
89606	2561	14048	1518
82102	Δ/3 = 2501	12580	1468
79627	2475	11122	1458
77193	2434	09695	1427
74798	2395	08275	1420
70130	Δ/2 = 2334	06888	1387
67812	2318	05537	1351
65538	2274	04225	1312
61098	Δ/2 = 2220	02929	1296
58906	2192	01649	1280
56743	2163	00380	1269
54607	2136	5199154	1226
52490	2117	97950	1204
50403	2087	96754	1196
48360	2043	95560	1204
46319	2041	94363	1197
44322	1997	92062	Δ/2 = 1151
42360	1962	90930	1132
40420	1940	89806	1124
36592	Δ/2 = 1902	86503	Δ/3 = 1100
34738	1854	83258	Δ/3 = 1052

Serie I (Fortsetzung).		Serie VI (intensiv).	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
5232914	1824		
31116	1798		
29319	1797		
27554	1765		
25834	1720		
24130	1704		
22460	1670		
20799	1661		
19162	1637		
15996	$\Delta/2$ = 1583		
14460	1536		
11470	$\Delta/2$ = 1495		
08552	$\Delta/2$ = 1459		
07119	1433		
05738	1381		
04371	1367		
03011	1360		
00365	$\Delta/2$ = 1323		
5199060	1305		
97787	1273		
96540	1247		
94061	$\Delta/2$ = 1234		
91630	$\Delta/2$ = 1216		
89254	$\Delta/2$ = 1188		
86934	$\Delta/2$ = 1160		
84604	$\Delta/2$ = 1165		
(83534)	(1070)		
81250	$\Delta/3$ = 1142		
78987	$\Delta/2$ = 1131		
76787	$\Delta/2$ = 1100		
74607	$\Delta/2$ = 1090		

Serie II.		Serie III.	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
5350379		5348200	
47216	3163	45022	3178
44077	3139	41895	3127
40993	3084	38797	3098
37908	3085	32693	$\Delta/2$ = 3052
34864	3034	29678	3015
31868	3006	26700	2978
28898	2970	23757	2943
25942	2956	20838	2919
22996	2946	17934	2904
20127	2869	15092	2842
17268	2859	12300	2792 } $\Delta/2$ = 2812
14441	2827	09467	2833 }
11663	2778	06695	2772
08900	2763	03965	2730
06180	2720	01267	2698
03439	2741	5298594	2673

Serie II (Fortsetzung).

Wellenlänge	Differenz
5300767	2672
5298146	2621 } Mitte 2630
95506	2640 }
92936	2570
90370	2566
87841	2529
85346	2495
82882	2464
80447	2435
78040	2407
75655	2385
73289	2366
70965	2321
68690	2275
66451	2240
	} $\Delta/2$ = 2174
57757	
55577	2180
53420	2157
51310	2110
49257	2053
47253	2002
45278	1975
43305	1973
41366	1939
39453	1913
37575	1878
35723	1852
33914	1810
	} $\Delta/2$ = 1791
30331	
28552	1779
	} $\Delta/3$ = 1780
23206	
21554	1750
19859	1695
18231	1628
16606	1625
15025	1581
13469	1556
11921	1548
08930	$\Delta/2$ = 1496
07484	1446
06053	1431
04645	1408
03271	1374
01932	1339
00592	1340
5197961	} $\Delta/2$ = 1316
95382	$\Delta/2$ = 1289
91630	$\Delta/3$ = 1250
89235	$\Delta/2$ = 1198
86888	$\Delta/2$ = 1173
85742	1146

Serie III (Fortsetzung).

Wellenlänge	Differenz
5295943	2651
93322	2621
90732	2590
88200	2532
85661	2539
83191	2470 } $\Delta/2$ = 2485
80691	2500 }
78242	2449
75840	2402
73447	2393
71094	2353
68753	2341
66451	2302
64183	2268
61957	2226
59772	2186
57586	2186
55417	2169
53270	2147
49062	$\Delta/2$ = 2104
47077	2085
45039	2038
43022	2017
41043	1979
39098	1945
37178	1920
35275	1903
33141	1861
31564	1850
27935	$\Delta/2$ = 1814
26145	1790
21012	$\Delta/3$ = 1711
19320	1692
15996	$\Delta/2$ = 1662
11115	$\Delta/3$ = 1627
06251	$\Delta/3$ = 1621

Serie II (Fortsetzung).		Serie III.	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
84611	1131		
82510	$\Delta/2$ = 1101		
80390	$\Delta/2$ = 1060		
76343	$\Delta/4$ = 1011		
74464	$\Delta/2$ = 940		

Serie IV.

Wellenlänge	Differenz
5226711	
21691	$\Delta/3$ = 1674
20035	1656
18440	1595
16872	1568
15308	1564
13761	1547
12277	1484
09376	$\Delta/2$ = 1450
06544	$\Delta/2$ = 1416
02184	1360
03835	1349
02521	1314
01244	1277
5199980	1264
98746	1234
97538	1208
96357	1181
95190	1167
94058	1132
91897	$\Delta/2$ = 1081
90835	1062
89806	1029
88828	978
86888	$\Delta/2$ = 970
85936	952
85030	906
84137	893
83233	904
82343	890
81492	851
80679	813
79903	776
79145	758
78400	745
77674	726
76989	685
76320	669
75680	640
74464	$\Delta/2$ = 608

Serie V.

Wellenlänge	Differenz
5190835	
89784	1051
87736	$\Delta/2$ = 1024
86727	1009
85742	985
84790	952
83844	946
82950	894
82086	864
81238	848
80401	837
79581	820
78780	801
78030	750
77284	746
76570	714
75894	676
74604	$\Delta/2$ = 645

Serie Ia.		Serie IIa.	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
6218080		6221840	
16522	1558	20244	1596
14980	1542	18650	1594
11922	$\Delta/2$ = 1529	17070	1580
10424	1498	15508	1562
08944	1480	14018	1490
07498	1446	12502	1516
06084	1414	11022	1480
04688	1396	09556	1466
01918	$\Delta/2$ = 1385	08108	1448
00590	1328	06664	1444
99300	1290	05282	1382
97996	1304	03906	1376
95486	$\Delta/2$ = 1255	02562	1344
94250	1236	01220	1342
91806	$\Delta/2$ = 1222	99896	1324
90650	1156	98614	1282
89504	1146	97344	1270
88370	1134	96088	1256
87260	1110	94848	1240
86184	1076	93596	1252
85114	1070	91272	$\Delta/2$ = 1162
84056	1058	90126	1146
83020	1036	89016	1110
82022	998	85782	$\Delta/3$ = 1078
81020	1002	84716	1066
6180072	948	83656	1060
79140	932	6182664	992
78220	920	81682	982
77314	906	80702	980
76414	900	79746	956
75566	848	78830	916
73906	$\Delta/2$ = 830	77924	906
73094	812	77030	894
72328	766	76174	856
71586	742	75370	804
70856	730	73714	$\Delta/2$ = 828
70160	696	72940	774
68798	$\Delta/2$ = 681	72178	762
68158	640	70702	$\Delta/2$ = 738
67570	588	69278	$\Delta/2$ = 712
67002	578	68614	664
66446	556	67998	616
65894	552	67412	586
65392	502	66788	624
64904	488	66166	622
64400	504	64532	$\Delta/3$ = 545
63414	$\Delta/2$ = 493	64036	496
62886	528	63594	442
61882	$\Delta/2$ = 502	63170	424
60930	$\Delta/2$ = 476	62440	$\Delta/2$ = 365
58980	$\Delta/2$ = 425	62108	332
		61772	336
		61156	$\Delta/2$ = 308
		60844	312

Serie Ia.		Serie IIa (Fortsetzung).	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
		6160272	$\Delta/2 =$ 286
		59776	$\Delta/2 =$ 248
			218
		58592	$\Delta/5 =$ 235
		58386	206
		58184	202
		57986	198
		57636	$\Delta/2 =$ 175

Serie IVa.		Serie IIIa.	
Wellenlänge	Differenz	Wellenlänge	Differenz
6221578		6199586	
19992	1586	97002	$\Delta/2 =$ 1292
18436	1556	94420	$\Delta/2 =$ 1291
15358	$\Delta/2 =$ 1539	93184	1236
10816	$\Delta/3 =$ 1514	91966	1218
07906	$\Delta/2 =$ 1455	90822	1144
05022	$\Delta/2 =$ 1442	89722	1100
03632	1390	88604	1118
02288	1344	87480	1124
98410	$\Delta/3 =$ 1293	86402	1078
97134	1276	85352	1050
95924	1210	84340	1012
94690	1234	82314	$\Delta/2 =$ 1013
92292	$\Delta/2 =$ 1199	81330	984
91116	1176	80400	930
89952	1164	79460	940
88802	1150	78594	866
87670	1132	74364	$\Delta/5 =$ 846
86580	1090	73536	828
85498	1082	72776	760
82314	$\Delta/3 =$ 1061	72020	756
80216	$\Delta/2 =$ 1049	71294	726
78216	$\Delta/2 =$ 1000	70612	682
74366	$\Delta/4 =$ 962	69922	690
72604	$\Delta/2 =$ 881	69278	644
70964	$\Delta/2 =$ 820	68616	662
70164	800		
68612	$\Delta/2 =$ 776		

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I** und **II**. Leipzig 1900 und 1902.
— Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **3.** 195—203. 1900.
R. Thalén, Nova acta reg. soc. scient. Upsal. (3) **6.** 1868.
H. A. Rowland, A preliminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago 1896.
B. Hasselberg, Kongl. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. **28.** 1895.
N. Lockyer, Solar. Phys. Committee. 1906.
W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. **6.** 169—232. 1897.
R. E. Loving, Astrophys. Journ. **22.** 285—304. 1905.
J. E. Purvis, Proc. of the Cambridge. Phil. Soc. **14.** 1. 41—84. 1906.
E. Néculcéa, Thèses, faculté de Paris 1906.
G. E. Hale, W. S. Adams und H. G. Gale, Astrophys. Journ. **24.** 185 bis 213. 1906.
G. E. Hale und W. S. Adams, Astrophys. Journ. **25.** 75—94. 1907.
A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **79.** 509—518. 1907.

Satzanastigmate aus drei miteinander verkitteten Linsen.

Von
Oskar Heimstädt.
(Aus den optischen Werkstätten von C. Reichert in Wien.)

Mit 3 Figuren.

Als Satzanastigmate bezeichnet man solche photographische Objektive, welche neben der anastigmatischen Bildfeldebnung, die an Ausdehnung und Vollkommenheit der der sogen. Universalanastigmate gleichkommen soll, eine genügende Korrektion der Koma im Einzelsystem aufweisen. Die Beseitigung der Koma, selbst für stark geneigte Bündel, ist an die Erfüllung der Abbeschen Sinusbedingung geknüpft, trotzdem die Erfüllung dieser Bedingung eigentlich nur die scharfe Abbildung achsennaher Punkte gewährleistet.

Wie der Name besagt, erlauben derartig korrigierte Einzelsysteme die Bildung von Satzobjektiven, deren Bestandteile im Maßstab sehr stark voneinander abweichen können. Sie sind auch als „Landschaftslinsen mit Vorderblende" zu verwenden. Der hauptsächlichste Vorteil der Satzanastigmate liegt wohl darin, daß sie zwei in ihrer Arbeitsweise verschiedene Objektive vereinigen: Ein weitwinkliges, lichtstarkes Objektiv für Momentaufnahmen und ein

lichtschwächeres mit langer Brennweite, welches bei den gangbarsten Objektivgrößen (120—180 mm Brennweite) gerade die zur Erzielung naturgetreuer Perspektive erforderliche Brennweite (200 bis 300 mm) besitzt.

Dieser Vorteile wegen waren alle bedeutenderen optischen Anstalten bemüht, ein möglichst leistungsfähiges Objektiv dieser Art zu konstruieren, und die Zahl der Satzanastigmatkonstruktionen ist auch recht ansehnlich. Samt und sonders sind sie aus dem bekannten Objektiv von C. P. Goerz (dem früheren Doppelanastigmaten, jetzt Dagor) entstanden. Diese Objektivkonstruktion, wohl die verbreitetste, hat E. von Hoegh zum Urheber. Ihr Einzelsystem besteht aus drei miteinander verkitteten Linsen, die zwei Kittflächen bilden, von denen die zerstreuende ihre hohle Seite der Blende zukehrt, die sammelnde dagegen ihre erhabene. Das von Steinheil herrührende, gleichfalls aus drei verkitteten Linsen bestehende Objektiv, bei welchem aber die zerstreuende Kittfläche ihre erhabene Seite ebenso wie die sammelnde der Blende zuwendet, hat nur in einem einzigen Falle (Kombinar von Reichert) als Grundlage für eine Satzanastigmatkonstruktion gedient.

Aus dem einfachen dreilinsigen Anastigmaten von der beschriebenen Form entstanden die Satzanastigmate dadurch, daß zur Korrektion der sphärischen Abweichung schräger Strahlenbündel, der Koma, ein Element hinzugefügt wurde. Dieses Element war entweder eine Glaslinse, die mit den vorhandenen zu einem vierlinsigen System verkittet wurde, oder eine Luftlinse, die durch Trennung entweder der sammelnden oder der zerstreuenden Kittfläche zustande kam. Man kann sagen, daß durch das Hinzufügen eines derartigen Elementes der erwähnte Anastigmat immer zu einem Satzobjektive umgestaltet werden kann. Nur wenn eine Glaslinse so eingeführt wird, daß eine sammelnde Kittfläche entsteht, deren Krümmung stärker ist als die Krümmung der beiden äußeren, an Luft grenzenden Flächen, scheint eine restlose Beseitigung der Koma, wenigstens mit den heute zur Verfügung stehenden Gläsern, nicht möglich zu sein.

Der komplizierte Bau dieser Satzanastigmate bedingte ihren hohen Preis; denn bei den vierlinsigen verkitteten Systemen war die Herstellung des optischen Teiles mit Schwierigkeiten verbunden und bei den dreilinsigen Systemen mit Luftzwischenraum erforderte wieder der mechanische Teil des Objektives größere Sorgfalt. Trotz



ihrer unleugbaren Vorzüge haben die Satzanastigmate wegen ihrer Kostspieligkeit nur eine geringe Verbreitung gefunden.

Es ist anzunehmen, daß in nicht allzuferner Frist in dieser Hinsicht ein großer Umschwung eintreten wird. Denn im Verlauf der letzten Jahre ist es der konstruierenden Optik gelungen, die bekannten Typen der dreilinsigen Anastigmate ohne Komakorrektion in Satzanastigmate umzuwandeln. Das Mittel zu diesem Zweck ist in allen Fällen das gleiche und besteht darin, daß die Brechungs-Exponentendifferenz an der sammelnden Kittfläche erhöht, an der zerstreuenden Kittfläche aber erniedrigt wird. Daß bei den Objektiven I und II (Figur 1) eine derartige Maßnahme eine Verminderung bzw. Aufhebung der Koma herbeiführen muß, geht aus folgender Betrachtung hervor:

Die beiden Kittflächen in diesen Systemen haben in bezug auf die Koma die gleiche, dagegen in bezug auf Astigmatismus und sphärische Aberration entgegengesetzte Wirkung. Die gleiche Wirkung auf die Koma erklärt sich aus der entgegengesetzten Lage der Krümmungsradien dieser Flächen bei gleichzeitiger entgegengesetzter optischer Wirksamkeit. Wird in einem solchen, sphärisch und astigmatisch korrigierten System die optische Kraft einer Kittfläche erhöht, was durch Vergrößerung der Brechungs-Exponentendifferenz oder Vertiefung der Fläche geschehen kann, so muß, um den Korrektionszustand des Objektives zu erhalten, auch die optische Kraft der zweiten Kittfläche erhöht werden und umgekehrt. Man wird nach Erhöhung der Wirksamkeit beider Kittflächen ein Objektiv erhalten, dessen sphärische und astigmatische Korrektion, abgesehen von den Zwischenfehlern, denselben Grad zeigt wie vordem, bei welchem aber die sphärischen Fehler der schrägen Strahlenbündel eine erhebliche Steigerung erfahren haben. Bei dem umgekehrten Vorgang tritt naturgemäß die entgegengesetzte Wirkung ein. Es bestand nur die Frage, ob die Reduktion der Koma durch Abschwächen der optischen Kraft beider Kittflächen auf einen solchen Grad gebracht werden konnte, daß das System ohne symmetrische Gegenüberstellung eines ähnlichen und ohne Abblendung für sich allein verwendet werden konnte.

Durchgeführte Berechnungen ergaben, daß eine genügende Korrektion der Koma des Einzelsystems dann erreicht werden konnte, wenn das Verhältnis der Brechungs-Exponentendifferenz an der sammelnden Kittfläche zu der an der zersteuenden die Zahl 2 überstieg. Die Form des Objektives und der Grad der Korrektion aller

Fehler wurde noch günstiger, wenn diese Verhältniszahl einen größeren Wert erhielt. Wie die weiter unten angeführten Ausführungsbeispiele zeigen, kann dieser Wert die Zahl 10 erreichen und überschreiten. Das gilt für alle vier möglichen Konstruktionen eines dreilinsigen Satzanastigmaten, obgleich die oben angestellte Betrachtung auf die beiden Objektivtypen, bei welchen das Vorzeichen der Kittflächenradien gleich ist, nicht angewendet werden kann.

Nachstehend seien die Daten der vier nach den obigen Konstruktionsprinzipien ausführbaren Objektive angegeben:

Objektiv Nr. I.

$r_1 = -12,14$

$d_1 = 1,296$

$r_2 = -4,29$

$d_2 = 0,486$

$r_3 = +67,5$

$d_3 = 2,242$

$r_4 = -12,87$

b_1[1] $= -1,08$

Gläser:

	n_D	$n_{G'}$
L_1	$= 1,5015$	1,51105
L_2	$= 1,5127$	1,52415
L_3	$= 1,6210$	1,63490

Brennweite für $n_D = 100$ mm. Durchgerechnet für $F:15,5$ und $w = 32^0$.

Dieses Objektiv ist eine Verbesserung des unter dem Namen „Doppelanastigmat" (jetzt Dagor) bekannten Objektives von C. P. Goerz. Außer diesem bestand noch eine zweite Form dieses Typus von geringerer Öffnung (freie Öffnung des Doppelsystems $F:11$, korrigiert für $F:15,5$) mit kleinerem anastigmatisch geebnetem Bildfeld. Diese zweite Form ist dadurch bemerkenswert, daß sie ungefähr dasselbe Verhältnis der Brechungs-Exponentendifferenzen aufweist wie die hier angeführte Konstruktion. Diese wird jetzt von der Firma C. Reichert in Wien als Satzanastigmat „Neukombinar" $F:6,8$ ausgeführt.

[1]) Radien (r_ν), Dicken (d_ν) und Abstand der Blende von der ersten Linsenfläche (b_1) sind in Millimetern angegeben und auf der Achse gemessen.



Objektiv II.

$r_1 = -15$

$d_1 = 0{,}8$

$r_2 = +36{,}4$

$d_2 = 2$

$r_3 = -6{,}9$

$d_3 = 2{,}2$

$r_4 = -15{,}6$

$b_1 = -1{,}4$

Gläser:

	n_D	n_G'
L_1	$= 1{,}4967$	$1{,}5063$
L_2	$= 1{,}6128$	$1{,}6286$
L_3	$= 1{,}6570$	$1{,}6810$

Brennweite für $n_D = 101{,}6$ mm. Durchgerechnet für $F: 12{,}5$ und $w = 30^0$.

Die Konstruktionsdaten zu diesem Objektiv sind der Zeißschen Patentschrift Nr. 196734a entnommen. Die Form des Objektives findet sich zum ersten Male beschrieben in der deutschen Patentschrift Nr. 74437 als zweite Ausführungsform des Doppelanastigmaten von E. von Hoegh. Ein Objektiv von dieser Form wurde von der Firma W. Watson & sons in London auf den Markt gebracht. In neuester Zeit konstruiert die Firma Carl Zeiß in Jena ihre Protar-Satzlinsen nach diesem Typus auf Grund des obenerwähnten Patentes.

Objektiv III.

$r_1 = -12{,}5$

$d_1 = 0{,}825$

$r_2 = +6{,}11$

$d_2 = 1{,}65$

$r_3 = +21{,}7$

$d_3 = 1{,}375$

$r_4 = -14{,}47$

$b_1 = -1{,}375$

Gläser:

	n_D	n_G'
L_1	$= 1{,}5130$	$1{,}52488$
L_2	$= 1{,}5000$	$1{,}50960$
L_3	$= 1{,}6210$	$1{,}63488$

Brennweite für $n_D = 100$ mm. Durchgerechnet für $F: 15{,}5$ und $w = 32^0$.

Der Typus dieses Objektives ist bereits bei dem Orthostigmaten von Steinheil und dem Kollinear von Voigtländer & Sohn in Braunschweig verwendet worden. Die letztgenannte Firma verwertete diese Konstruktionsform auch noch in dem Apochromat-Kollinear, dessen Gläserzusammenstellung ebenfalls eine ähnliche Abstufung in den Brechungsindizes zeigt wie das hier mitgeteilte Objektiv. Bei dem Voigtländerschen Objektiv sind Bildwinkel und Öffnungsverhältnis, den Zwecken eines Reproduktionsobjektives entsprechend, stark reduziert.

Objektiv IV.

$r_1 = -13{,}25$

$d_1 = 0{,}795$

$r_2 = +19{,}27$

$d_2 = 0{,}795$

$r_3 = +9{,}14$

$d_3 = 2{,}78$

$r_4 = -16{,}21$

$b_1 = -1{,}325$

Gläser:

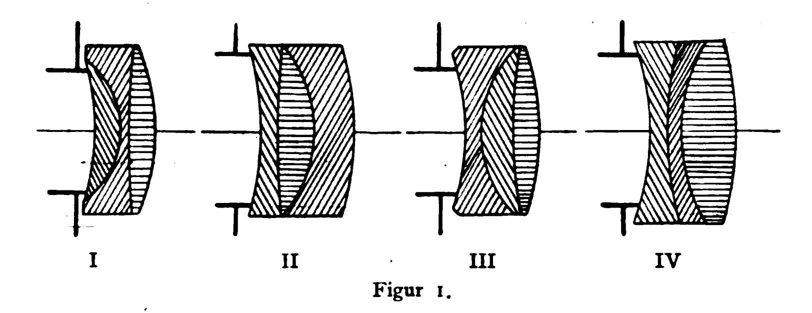
	n_D	$n_{G'}$
L_1	$= 1{,}4773$	1,48636
L_2	$= 1{,}6570$	1,68101
L_3	$= 1{,}6154$	1,62969

Brennweite für $n_D = 100$ mm. Durchgerechnet für $F: 12{,}5$ und $w = 30^0$.

Diese Ausführungsform bildete den Gegenstand eines englischen Patentes von E. von Hoegh, gelangte aber niemals zur Verwendung. Obwohl die Objektivform nicht ungünstig ist, macht die Korrektion der chromatischen Fehler Schwierigkeiten. Wird für die mittlere Linse ein schweres Flint verwendet, so treten starke chromatische Differenzen der sphärischen Abweichung auf, die das Mattscheibenbild verundeutlichen und die Einstellung erschweren. Wegen ungünstiger Lage der Kurve, welche die Schnittweiten der meridionalen Strahlen angibt, dürfte dieser Typus wohl kaum jemals verwendet werden.

Mit bezug auf die graphische Darstellung des Korrektionszustandes (Figg. 2 u. 3) der vier angegebenen Objektive sei folgendes bemerkt: Die Berechnungen der Kurven wurde durchgeführt mit Hilfe fünfstelliger Logarithmen. Die Kurven geben den Korrektionszustand der Objektive für die Linie D (Natriumlinie) an. Im übrigen ist das

von M. von Rohr in seinem Werke „Theorie und Geschichte des photographischen Objektives“ verwendete Schema mit folgenden Abweichungen beibehalten: Die Zeichnungen der Objektive I—IV (Fig. 1) sind gegenüber den zahlenmäßigen Angaben $2^1/_2$ mal vergrößert, so daß sie eigentlich die Form der Objektive bei 250 mm Äquivalentbrennweite wiedergeben. Desgleichen sind, wegen der geringen relativen Öffnung der vier Systeme, die Ordinaten der Kurven Ia—IVa, welche die Abweichungen von der Sinusbedingung und die sphärischen Aberrationen veranschaulichen, $2^1/_2$ mal vergrößert. Es entspricht also eine Strecke von 10 mm in der Zeichnung einem wirklichen Wert von 1 mm. Ferner geben die Ordinaten der Kurven



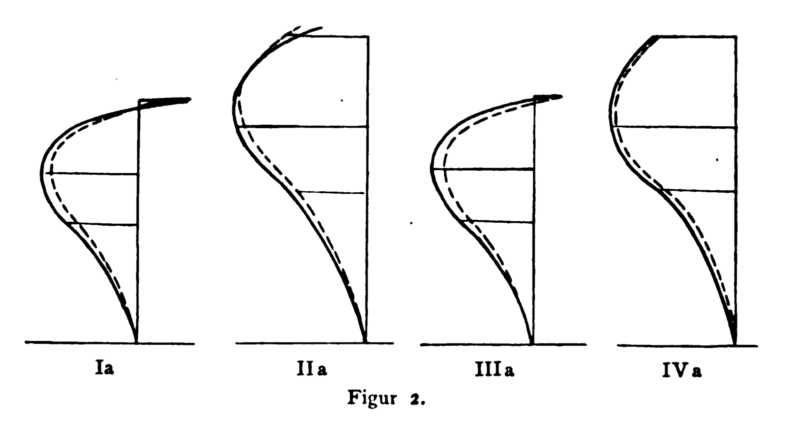
Figur 1.

Ib—IVb nicht die objektseitigen, sondern die bildseitigen Neigungswinkel an ($5^0 = 12$ mm).

In konstruktiver Hinsicht ist bei diesen Typen bemerkenswert, daß die letzten Flächen der Objektive (r_4) eine bedeutend schwächere Krümmung besitzen als die ersten (r_1). Besonders in die Augen fallend ist diese Eigentümlichkeit, welche der Petzvalschen Bedingung widerspricht, bei den Objektivtypen III und IV. In optischer Beziehung haben alle vier Objektive das Gemeinsame, daß die Kurve, welche die Vereinigungsweiten der Meridionalstrahlen angibt, bei höheren Einfallswinkeln hinter die Bildebene tritt, also mit der Kurve der Sagittalstrahlen konform geht. Der Astigmatismus verschwindet dadurch fast vollständig innerhalb des korrigierten Bildfeldes. Dagegen zeigen Systeme mit einem derartigen Verlauf der Kurve der Meridionalstrahlen eine starke Neigung zur Komabildung, wenn sie zu Doppelobjektiven zusammengesetzt werden. Dieser Fehler kann aber durch nachträgliche Korrektionen, die dem Praktiker geläufig sind, behoben werden.

Wie bereits weiter oben bemerkt wurde, existieren schon seit

geraumer Zeit Objektive von derselben Form und Gläserzusammenstellung, der frühere „Doppelanastigmat Serie IV" $F:11$ von C. P. Goerz und das Apochromat-Kollinear von Voigtländer & Sohn. Beide Objektive dienen ausschließlich Reproduktionszwecken und die Herabsetzung des Brechungsexponenten der bikonkaven Linse hatte bei ihnen den Zweck, die chromatische Korrektion zu verbessern. An stelle des bei den ursprünglichen Typen verwendeten Barytleichtflints trat ein Kronglas oder besser ein sogenanntes Fernrohrflint, welche eine größere Übereinstimmung im Gange der Dispersion zeigen als das erstgenannte Glas. Bei dem Goerzschen Objektiv war mit dieser Umänderung des Glases auch eine Umgestaltung der Objektivform verbunden, die darin bestand, daß die an Luft grenzenden Flächen und die zerstreuende Kittfläche eine



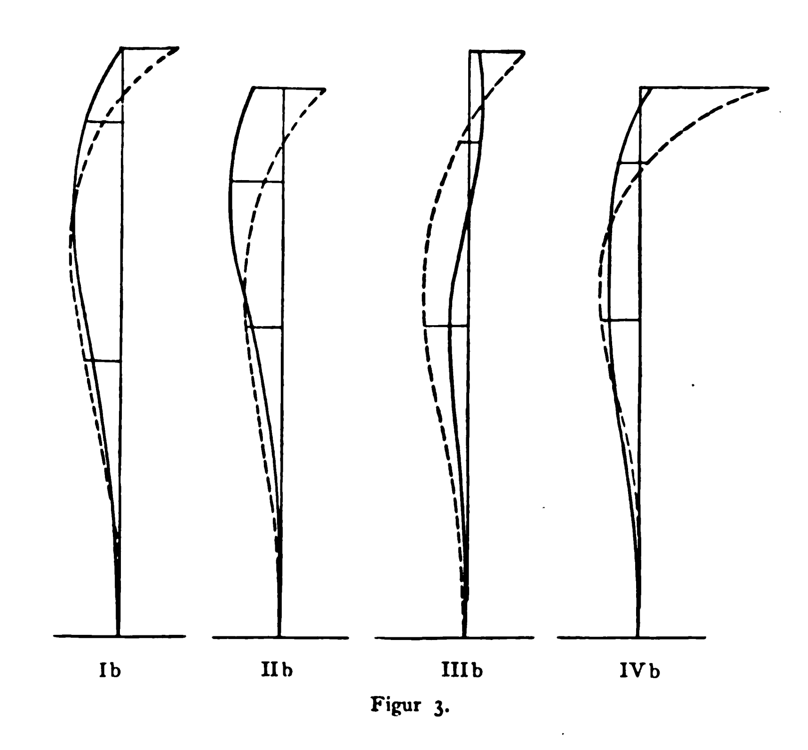
Figur 2.

stärkere Durchbiegung erfuhren. Dadurch gingen die Vorteile, welche im Hinblick auf die günstige Gläserzusammenstellung hätten erlangt werden können, vollständig verloren. Wenigstens hat der Komafehler des Einzelsystems eine Größe, die mit Rücksicht auf die geringe korrigierte Öffnung ($F:31$) als erheblich bezeichnet werden muß. Infolge der starken Durchbiegung des Systems treten auch die günstigen Wirkungen in bezug auf die sphärischen Zwischenfehler, die eine Reduktion der Brechungs-Exponentendifferenz an der ersten Kittfläche haben müßte, nicht in Erscheinung.

Von dem nach ähnlichen Prinzipien konstruierten Apochromat-Kollinear sind mir diese Details nicht bekannt. Es hat aber den Anschein (die verhältnismäßig großen Linsendicken des Apochromat-Kollinears erwecken ihn wenigstens), daß bei diesem System gegenüber dem Kollinear eine stärkere Durchbiegung nicht erfolgt wäre,

so daß die sphärische und komatische Korrektion der des Objektivs III ähnlich sein müßte.

In der deutschen Patentschrift Nr. 196734a von Carl Zeiß ist zuerst dargelegt worden, daß sich durch Herabsetzen der Brechungs-Exponentendifferenz an der ersten Kittfläche nicht nur eine Reduktion der Koma, sondern auch eine Verminderung der sphärischen Zwischenfehler erreichen läßt. Verzichtet man auf die strenge Er-



Figur 3.

füllung der Sinusbedingung und damit auf vollständige Hebung der Koma, so läßt sich die Verminderung der Zonenfehler noch weiter treiben und man gelangt auf diese Weise zu verkitteten Objektiven von großem Öffnungsverhältnis. Dieses Prinzip habe ich schon früher bei der Konstruktion des Reichertschen Neukombinars F:4,8 nutzbar gemacht. Bei diesem Objektiv ist wohl die Koma im Vergleich mit ähnlichen, nicht mit voller Öffnung verwendbaren Einzelsystemen nur geringfügig, doch läßt sich der Rest bei gleichzeitiger Hebung des Astigmatismus und der Bildwölbung nicht beseitigen.



Es hat den Anschein, als wäre die gleichzeitige Hebung der Koma und der astigmatischen Fehler nur bei Einhaltung einer gewissen Durchbiegung des Systems möglich. Bezeichnet man den Quotienten $F:R = K$ als die Krümmung der an Luft grenzenden Flächen des Objektivs, wobei F die Brennweite des Systems und R der Radius der betreffenden Kugelflächen sind, so tritt bei entsprechender Abstufung der Brechungsindizes Freiheit von Koma und astigmatischen Fehlern bei einem Wert $K = 8$ gewissermaßen von selbst ein. Je weiter das Krümmungsmaß von diesem Wert entfernt ist, desto größer werden die Fehler in bezug auf komatische oder auf astigmatische Korrektion. So hat beispielsweise das Neukombinar F:4,8 für K den Wert 6,5, der Doppelanstigmat Serie IV dagegen den Wert 10. Beide Systeme zeigen eine Abweichung der Koma nach derselben Richtung.

Zum Schluß will ich noch kurz die Prioritätsfrage streifen. Sie dürfte wohl strittig werden, da sich sicher eine Anzahl Stimmen erheben wird, die mit dem Hinweis auf die bereits vorhandenen Objektive von derselben oder ähnlicher Gläserzusammensetzung das bekannte Wort Ben Akibas gebrauchen werden. Wird aber die Neuheit der hier beschriebenen Objektive, bzw. der ihnen zugrunde liegenden Idee anerkannt, so muß die Frage zugunsten P. Rudolphs und E. Wanderslebs, als den mutmaßlichen Urhebern des mit II bezeichneten Objektivs, entschieden werden. Die Patentanmeldung der Firma Carl Zeiß und die Auslegung der Anmeldung erfolgte 2 Monate früher, als meine denselben Gegenstand behandelnde. Daran dürfte auch der Umstand nichts ändern, daß das Objektiv Nr. I von mir bereits im Jahre 1902 berechnet wurde und das Objektiv Nr. IV im Jahre 1903 zum Patent angemeldet, dieses aber im Laufe des Verfahrens wegen patentrechtlicher Schwierigkeiten zurückgezogen wurde.

Eingegangen am 8. Juni 1909.

Berichtigung.

Durch ein Versehen bei der Drucklegung wurde in der Abhandlung über „Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten" (Bd. VII, S. 364) die Hartleysche Tabelle 10 statt Tabelle 14 gebracht. Meinen Erwägungen liegt natürlich Tabelle 14 zugrunde.

Wilhelm Mies.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Emil Liebenthal. Praktische Photometrie. 445 S. mit 201 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1907.

Wenn auf dem Gebiet der physikalischen Meßkunst ein Spezialwerk dringend not tat, so war es ein Handbuch der praktischen Photometrie. Seit dem Erscheinen der Werke von Krüß, Palaz und Stine, d. h. also seit Dezennien, waren zwar eine Darstellung des photometrischen Kalküls von Högner, sowie einige größere Abschnitte über Lichtmessungen in den Monographien über Beleuchtungstechnik, z. B. von v. Czudnochowski, Monasch u. a., aber keine umfassende Bearbeitung dieses für unsere moderne angewandte Physik so außerordentlich wichtigen Gebietes erschienen. Diese Lücke aufs trefflichste ausgefüllt zu haben, ist das Verdienst des Verfassers, dem wir zahlreiche, in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht grundlegende Arbeiten verdanken.

Wenn auch das Werk in erster Linie für den Praktiker bestimmt ist, so wird es doch auch jedem, der sich wissenschaftlich mit der Vergleichung bzw. Messung von Licht, ja überhaupt von strahlender Energie beschäftigt, ein unentbehrlicher Führer werden. Nach allgemeinen Darlegungen über die Quellen und das Wesen des Lichtes werden die energetischen Grundlagen, insonderheit die Strahlungsgesetze, sodann die photometrischen Prinzipien, und zwar sowohl ihre physiologische wie auch ihre physikalische Seite, eingehend erörtert. Die mathematischen Ausführungen sind im Text möglichst knapp und elementar gehalten, grundlegende und häufig wiederkehrende Rechenverfahren im Anhang zusammengestellt. In dem umfangreichen Kapitel über Einheitslampen und Zwischenlichtquellen konnten die auf der II. Internationalen Lichtmeßkommission angenommenen Verhältniszahlen nicht mehr berücksichtigt werden; sie wurden deshalb am Ende des Werkes beigefügt. Der fünfte und der sechste Teil behandeln erschöpfend die Photometer für gleichfarbige und nahezu gleichfarbige Lichtquellen, sowie die Me-

thoden zur heterochromen Photometrie, die bekanntlich eines der diffizilsten und umstrittensten Gebiete der Lichtmeßkunst darstellt. Nach einem zwar kurzen, aber alles Wichtige berücksichtigenden Abschnitt über Spektralphotometrie folgen die Auseinandersetzungen über die Bestimmungen der mittleren Lichtstärke, sodann die Beschreibung der photometrischen Einrichtungen, Darlegungen über Ökonomie und Lichtverteilung der gebräuchlichsten Lampen, über Beleuchtungslehre und schließlich über die von den wichtigsten Vereinen und Körperschaften aufgestellten Vorschriften für photometrische Messungen.

Daß in dem Anhang u. a. sich auch eine Zusammenstellung von photometrischen Übungsaufgaben findet, ist für die Verwendung des Buches im Unterrichtspraktikum von großem Wert.

Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Institut für techno-wissenschaftliche Photographie zu Leipzig, Barfußgäßchen. Prospekt und Preisverzeichnis über die Herstellung von Reproduktionen von Abhandlungen, Zeichnungen, Dokumenten, Handschriften usw., von Diapositiven, Vergrößerungen usw. — Prospekt über den Reproduktionsapparat „Famulus" für Aufnahme auf Papier-Rollfilms.

Ein Internationaler Kongreß für Photographie

wird im Jahre 1910 in Brüssel gelegentlich der dort stattfindenden Weltausstellung abgehalten werden. Nähere Auskunft erteilt das Bureau der „Commission Permanente des Congrès Internationaux de Photographie", Paris, 51, Rue de Clichy.

Ein Ferienkurs für wissenschaftliche Mikroskopie wird in Leipzig vom 7.—9. März von den Herren Prof. Dr. Ambronn, Dr. Siedentopf und Dr. Köhler aus Jena abgehalten. Geschäftsführer ist Herr Prof. Dr. Otto Fischer, Leipzig-Gohlis, Berggartenstraße 2.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 4.

Beitrag zur Photochemie der Silber(sub)haloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

Die früheren Untersuchungen über die photochemische Zersetzung der Silberhaloide führten zu folgendem Zersetzungsschema:

$$2\,AgHal \longrightarrow Ag_2Hal \longrightarrow 2\,Ag.$$

Die große Veränderlichkeit in der chemischen Zusammensetzung des photochemisch gebildeten Subhaloids erregte zwar Zweifel hinsichtlich der Richtigkeit der Formel Ag_2Hal, so daß J. M. Eder[1]) es sogar für möglich hielt, daß das Subhaloid die Formel Ag_3Hal_2, Ag_4Hal_3, oder vielleicht $Ag_{20}Hal_{19}$ besitze, aber eine befriedigende Erklärung für diese Abweichungen fand Guntz[2]) in der teilweisen, nur oberflächlich stattfindenden photochemischen Zersetzung. Man hat also bei den quantitativen Bestimmungen niemals das reine Subhaloid, sondern dieses immer verunreinigt durch AgHal und Ag, in Händen. Es ist eine Tatsache, daß die photochemische Zersetzung des Silberchlorids bei fortgesetzter Lichteinwirkung niemals die Zusammensetzung Ag_2Cl erreicht, sondern dieselbe annähernd.[3]) So fand Riche[4]) nach $1\,^1/_2$jähriger Lichteinwirkung auf Silberchlorid eine Zusammensetzung der Formel Ag_3Cl_2 entsprechend.

1895 erklärte O. Wiener[5]) die Farbenbildung der Seebeck-Poitevinschen Photochromien durch die mechanische Farbenanpassung, welche nur auftreten kann, wenn mehrere, untereinander verschiedene Subhaloide bestehen. E. Baur[6]) faßte sämtliche Subhaloide als vier verschiedene „Modifikationen" eines und desselben Subhaloids auf. Ungefähr ein Jahr später schloß J. M. Eder[7]) bei seinen vorzüglichen Untersuchungen über die Substanz des latenten Bildes, daß es mehrere Subhaloide gibt, welche photochemisch nacheinander entstehen, verchieden auf die Entwickler, Natriumthiosulfat, Ammoniak usw. reagieren und durch Oxydation (Salpetersäure) in

umgekehrter Reihenfolge (hinsichtlich derjenigen der photochemischen Zersetzung) wieder gebildet werden. Diese Ergebnisse brauchen aber eine kleine Rektifikation, weil J. M. Eder von der damals noch allgemein gültigen, aber gegenwärtig aufgegebenen Auffassung ausging, als sei der Entwicklungsprozeß nur eine einfache Reduktion des labilen, Subhaloid enthaltenden Silberhaloidkornes, während nach der neueren Auffassung, welche von W. Ostwald,[8]) K. Schaum und W. Braun[9]) begründet und von W. Scheffer[10]) mikroskopisch bestätigt wurde, jede Entwicklung in der Abscheidung der Reduktionsprodukte einer gelösten Silberverbindung auf dem Subhaloidkeim besteht. Hiervon ausgehend, habe ich[11]) bei einer Untersuchung über die Solarisation und weitere Eigenschaften des latenten Bildes das Ergebnis erhalten, daß das α-Subhaloid des latenten Bildes unter Halogenverlust in ein anderes übergeht, das β-Subhaloid. Kurz darauf schloß B. Walter,[12]) ohne meine Arbeit noch zu kennen, aus neuen Untersuchungen über die Solarisation, daß seine Versuche am besten zu erklären sind, wenn man „zwei voneinander wesentlich verschiedene Zerfallsstufen des Bromsilbers annimmt". Unabhängig von meinen Folgerungen und Ergebnissen hat K. Schaum[13]) auf chemisch-dynamischem Wege die Form der Schwärzungskurve erklärt aus dem Reaktionsschema:

$$A \rightarrow B \rightarrow \underset{\text{entwickelbar}}{C} \rightarrow \underset{\text{nichtentwickelbar}}{D}$$

worin A das normale Silberhaloid ist, C und D dem α- und β-Subhaloid entsprechen. Obwohl also das Bestehen mehrerer Subhaloide von verschiedener chemischen Zusammensetzung mit verschiedenen Eigenschaften dargelegt ist, kann noch immer die Baursche Modifikationsauffassung daneben gültig bleiben. Eins dieser Subhaloide könnte ja die Fähigkeit besitzen, durch Lichteinwirkung in eine Modifikation überzugehen, wobei sein Absorptionsspektrum sich stark verändern könnte, wie z. B. der weiße P_4 durch Lichteinwirkung in den orangefarbigen P_8 verwandelt wird. Erst wenn gezeigt würde, daß die Farbenveränderung des Subhaloids nur zusammengeht mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Subhaloids, müßte die Modifikationsauffassung in Wegfall kommen. Später werde ich hierauf zurückkommen und vorläufig annehmen, daß jedes Subhaloid mit einer bestimmten chemischen Zusammensetzung durch sein Absorptionsspektrum gekennzeichnet ist.

In den letzten Jahren hat Lüppo-Cramer[14]) auf Grund zahlreicher chemischer Reaktionen und physiko-chemischer Erscheinungen

den Schluß gezogen, daß die Silbersubhaloide mit Ausnahme des Subfluorids nicht bestehen, vielmehr nichts anderes sind als Adsorptionsverbindungen von kolloidem Silber mit Silberhaloid, und er verteidigt die Annahme der direkten photochemischen Bildung von Silber aus dem Silberhaloid. Vor kurzem habe ich[15]) in einer Abhandlung über die Silbersubhaloide zeigen können, daß alle chemischen Reaktionen und Erscheinungen an den photochemischen Zersetzungsprodukten des Silberhaloids, worauf Lüppo-Cramers erwähnte Schlußfolgerung basierte, sogar einfacher erklärt werden können unter der Annahme, daß die Subhaloide chemisch definierte Verbindungen sind, so daß die Nichtexistenz der Silbersubhaloide noch nicht bewiesen ist. Lüppo-Cramer[16]) hat hierauf jedoch nichts anderes antworten können, als daß dies eine Reihe von Spekulationen sei und wies gleichzeitig auf seine synthetisch hergestellten Adsorptionsverbindungen von kolloidem Silber mit Silberhaloid hin, wovon aber J. M. Eder, wenigstens beim Chlorid, zeigte, daß dieses nicht die Substanz des entwicklungsfähigen latenten Bildes sein kann. Lüppo-Cramer hat denn auch Photochemiker, wie J. M. Eder,[17]) K. Schaum,[18]) R. Luther,[19]) S. E. Sheppard und C. E K. Mees[20]) nicht von der Richtigkeit seiner Argumente gegen die Subhaloidtheorie überzeugen können.[21]) Bezüglich der Existenz der Subhaloide verweise ich auf S. 398 dieser Ztschr., Bd. VII.

Die Auffassung, daß kein Silber photochemisch direkt aus dem Silberhaloid gebildet werden kann, zeigt, daß die Formel des festen Silberhaloids unmöglich AgHal, sondern Ag_nHal_n sein muß, worin n eine noch unbekannte Zahl ist.

Ganz unabhängig hiervon bin ich[22]) durch die Erklärung einiger Entwicklungserscheinungen bei beleuchtetem, bindemittelfreiem Silberhaloid, zu dem nämlichen Resultat gelangt.

Gibt man die Lichtempfindlichkeit einer Substanz im allgemeinen dadurch an, daß man einen Buchstaben l davor stellt, so ist:

$$l \cdot AgJ > l \cdot AgBr,$$

und dies gilt gleichfalls für die Substanz des latenten Bildes, das α-Silbersubhaloid:

$$l \cdot Ag_n J_{n-a} > l \cdot Ag_n Br_{n-a}.$$

Nun kann der merkwürdige Fall vorkommen, daß scheinbar:

$$l \cdot (AgJ \cdot AgBr) > \left\{ \begin{array}{c} l \cdot AgJ \\ \text{und} \\ l \cdot AgBr \end{array} \right. ,$$

d. h. daß die **Entwickelbarkeit**, welche man ziemlich allgemein irrtümlich mit der Lichtempfindlichkeit identifiziert, sich bei Jodbromsilber schneller steigert durch die Beleuchtung als bei Silberjodid oder -bromid.

Dies ist dadurch zu erklären, daß das Jodbromsilber eine Substanz des latenten Bildes mit geringerer Lichtempfindlichkeit als das Silberjodid liefert, während gleichzeitig diese Substanz schneller gebildet wird als durch das Silberbromid, m. a. W. während gleichzeitig das Jodbromsilber wirklich lichtempfindlicher ist als das Silberbromid. Im günstigsten Falle kann das latente Bild bestehen aus dem $Ag_n Br_{n-a}$.

Da das Jodbromsilber erhalten wurde aus der Synthese des Subbromids mit Jod, folgt hieraus, daß dann die Formel dieses Silberbihaloids $Ag_n Br_{n-a} J_a$ sein muß. Nimmt man nun Brom anstatt Jod, so erhält man in Analogie hiermit $Ag_n Br_n$, so daß die allgemeine Formel des Silberhaloids $Ag_n Hal_n$ wird.

Nimmt man nun an, daß die photochemische Zersetzung des Silberhaloids, resp. Subhaloids, durch den Verlust von je einem Halogenatom jedesmal ein neues Subhaloid bildet, so bekommt man folgende Serie:

$$\begin{aligned} Ag_n Hal_n &\rightarrow Ag_n Hal_{n-1} \rightarrow Ag_n Hal_{n-2} \rightarrow \ldots \\ &\rightarrow Ag_n Hal_2 \rightarrow Ag_n Hal \rightarrow n Ag \end{aligned} \qquad (1)$$

wobei natürlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß ein oder mehrere dieser Subhaloide nicht bestehen.

R. **Luther**[23]) beobachtete zwischen den Oxydationspotentialen der Subhaloide der latenten und sichtbaren photochemischen Zersetzungen keinen Unterschied und setzte darum in beiden Fällen die Bildung desselben Subhaloids voraus. Zur Festsetzung der chemischen Zusammensetzung dieses Subhaloids fügte er bei einer bekannten Silberquantität jedesmal eine Chlorlösung, welche $^1/_{10}$ der Quantität enthielt, die für die Bildung von AgCl nötig ist, und stellte danach jedesmal elektromotorisch das Oxydationspotential des übrigbleibenden Chlors fest. Anfangs blieb dieses konstant, bei 0,55 Volt aber sprang es bei der Zusammensetzung Ag_2Cl über nach 1,45 Volt und blieb weiter ziemlich konstant. Bei der Synthese von Silberbromid beobachtete er ebenfalls die Potentialsteigerung bei Ag_2Br. E. **Baur**[24]) bestätigte dies bei dem Ag_2Cl und konnte noch weiter eine geringe Potentialsteigerung bei zunehmendem Chlorgehalt zeigen, woraus er schloß, daß das Ag_2Cl mit dem Silber-

chlorid eine homogene Mischungsreihe (feste Lösungen) bildet. Wenn mehrere Subhaloide existieren, folgt hieraus ebensogut, daß die Subhaloide mit steigendem Halogengehalt eine sehr geringe Oxydationspotentialsteigerung zeigen, ohne daß die Bildung von Adsorptionsverbindungen oder festen Lösungen dieser Subhaloide mit dem Silberhaloid geleugnet zu werden braucht. Gleichzeitig ergibt sich, daß eine nähere Bestimmung dieser Subhaloide auf diesem Wege vorläufig noch wenig Aussicht auf Resultat verspricht.

Setzt man diese Resultate jedoch in Verbindung mit Serie (1), so stellt sich heraus, daß das erste synthetisch gebildete und deshalb halogenärmste Subhaloid das $Ag_{2n}Hal_n$ ist und erhält man folgende verbesserte photochemische Zersetzungsserie:

$$\begin{aligned} &Ag_{2n}Hal_{2n} \rightarrow Ag_{2n}Hal_{2n-1} \rightarrow Ag_{2n}Hal_{2n-2} \rightarrow \ldots \\ &\rightarrow Ag_{2n}Hal_{n+1} \rightarrow Ag_{2n}Hal_n \rightarrow 2n\,Ag. \end{aligned} \qquad (2)$$

Diese Serie entspricht einer schon früher von J. M. Eder[25]) geäußerten Meinung: „Vielleicht bilden sich auch Silbersubchloride, welche als Zwischenprodukte von Ag_2Cl und AgCl aufzufassen sind.“

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Silbersubhaloide, wodurch sie sogar entdeckt wurden, ist das Absorptionsspektrum. Weil diese Subhaloide (am besten die Subchloride) imstande sind das ganze sichtbare Spektrum wiederzugeben, habe ich experimentell die Farbenreihenfolge von Serie (2) zu bestimmen versucht.

Untersuchungsmethode.

Man könnte in der Weise verfahren, daß man das Sonnenspektrum nach dem Seebeckschen Verfahren photographiert und nachher durch ein rechtwinklig angeordnetes Sonnenspektrum die Farbenveränderungen untersucht. Entsteht z. B. das rote Subhaloid nach dem grünen, so wird dies wohl das rote Subhaloid liefern können, aber das grüne Subhaloid wird niemals aus dem roten Subhaloid photochemisch gebildet werden können. Dieses Experiment, welches von O. Wiener[26]) schon gemacht wurde, ergibt: 1. zweifelhafte Resultate, weil die primäre Wiedergabe des Spektrums schon viel zu wünschen übrig läßt, um so mehr also die sekundäre, und 2. unzuverlässige Resultate, weil man niemals auf diese Weise mit dem chemisch reinen Subhaloid arbeitet, sondern immer daneben noch die Verunreinigung Silberhaloid hat. Das Poitevinsche Verfahren ergibt wohl eine bessere Farbenwiedergabe, aber die Resultate

sind ebensowenig zuverlässig, weil dabei, wie Lüppo-Cramer[27]) zeigte, neben der Photoreduktion eine Photooxydation stattfindet. Ich wählte darum einen anderen Weg.

Nach H. Luggin[28]) und R. Luther[29]) gelang bei einer bestimmten Lichtintensität die photochemische Zersetzung der Silberhaloide in einem geschlossenen Raum durch den auftretenden Halogendruck in einen Gleichgewichtszustand. Guntz[30]) bestimmte den Gleichgewichtsdruck bei verschiedenen Lichtintensitäten durch Beleuchtung von Silberchlorid unter verschiedenen bekannten Chlordrucken in zugeschmolzenen gläsernen Röhrchen. Bei dieser Methode erfolgt Zersetzung in denjenigen Röhrchen, in denen der Druck zu gering ist für den Gleichgewichtszustand; der Vorgang ist aber zur Feststellung der Farbenreihenfolge nicht geeignet, da man die Farbe des Subhaloids nur durch die farbige Halogenschicht hindurch, also nur sehr ungenau, beobachten kann. Besser ist es also auf folgender Weise zu verfahren:

Wenn man das Silberhaloid in einem Bindemittel emulsioniert (man könnte auch sagen „in einen halbgeschlossenen Raum stellt"), so kann das photochemisch freigewordene Halogen nicht direkt entweichen, sondern es wird pro Zeiteinheit bei einer bestimmten Lichtintensität ein Halogendruck D auftreten, welcher unabhängig ist von dem Halogendruck D_1, welchen der photochemische Zersetzungsprozeß liefern würde, verringert erstens um den Druck D_2, welcher durch die Diffusion verloren geht und zweitens um den Druck D_3, welcher verloren geht durch die chemische Bindung mit einer halogenabsorbierenden Substanz (chemischen Sensibilisator).

$$D = D_1 - (D_2 + D_3). \qquad (3)$$

In dieser Formel lassen sich D_2 und D_3 des zweiten Gliedes, deshalb auch D, ändern.

Da nun mit der Steigerung des Halogendruckes eine Vermehrung der Diffusion und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Bindung verbunden ist, kann während einer bestimmten Zeit, wenn der chemische Sensibilisator in nicht zu geringer Quantität vorhanden ist, ein ziemlich konstanter Halogendruck während der Zersetzung bestehen bleiben. (Man vergleiche das Resultat der Experimentaluntersuchung des Einflusses der Korngröße auf D hier unten mit der mehr oder weniger großen Stichhaltigkeit dieser Argumentation.) Praktisch ist es sogar nicht so ganz einfach, zu wenig chemischen Sensibilisator zu nehmen, weil

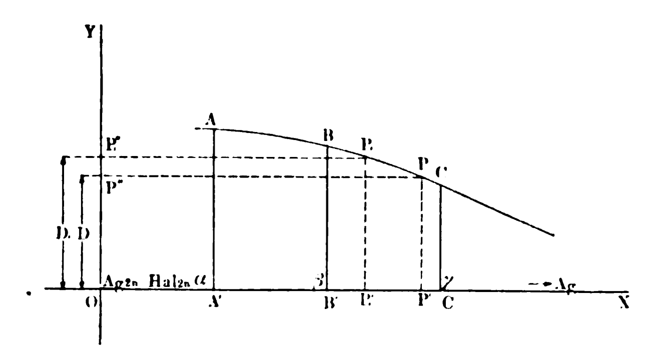
die erste sichtbare Zersetzung des Silberhaloids schon auftritt, wenn eine noch unwägbar geringe Halogenquantität photochemisch gebildet ist, was zweifellos der intensiven Farbe der Subhaloide zu verdanken ist.

Guntz[30]) hat den Grund der schnelleren photochemischen Zersetzung des Silberhaloids in Gegenwart eines chemischen Sensibilisators erklärt durch die Wärmeentwicklung, welche bei der chemischen Bindung des freigewordenen Halogens auftritt, weil diese photochemische Zersetzung mit Wärmeabsorption verbunden ist. Wenn dieser Grund wirklich jenen großen Einfluß auf den Zersetzungsprozeß hätte, so würde die Formel (3) sich bedeutend ändern müssen. Dies ist aber nicht der Fall. Lüppo-Cramer[31]) hat experimentell gezeigt, daß der chemische Sensibilisator nur dann den Zersetzungsprozeß beschleunigt, wenn das Silberhaloid emulsioniert ist. In einem Reagenzröhrchen präzipitiertes Silberhaloid zeigt, weder durch Hinzufügung von Silbernitrat, noch durch Hinzufügung von Ammoniak, eine Spur von beschleunigter photochemischer Zersetzung. Ich muß jedoch dabei bemerken, daß nicht dieselben Farben auftreten. Der von Guntz angegebene thermische Einfluß des chemischen Sensibilisators ist also so gering, daß er praktisch vernachlässigt werden und höchstens als eine theoretische Korrektion der Formel (3) aufgefaßt werden kann, zumal wenn man bedenkt, daß die totale Halogenquantität, welche bei meinen Versuchen frei wird und reagiert, äußerst gering ist.

In Analogie mit den mehr oder weniger regelmäßigen Veränderungen der Eigenschaften bei anderen chemischen Reihen, wie z. B. bei den Fettsäuren, darf man annehmen, daß die Subhaloide nach Serie (2) eine erhöhte oder verringerte Affinität zeigen werden, wie gering auch die Unterschiede untereinander sein dürfen. Bei einer bestimmten Lichtintensität wird bei einem bestimmten Subhaloid der Gleichgewichtszustand durch einen bestimmten Gleichgewichtsdruck verursacht werden; der Gleichgewichtsdruck wird also bei den einzelnen Subhaloiden nach Serie (2) ein verschieden großer sein. Schon die erwähnten Messungen von E. Baur,[32]) der bei einem höheren Halogengehalt eine Potentialsteigerung beobachtete, weisen darauf hin, daß bei unveränderter Lichtintensität jener Gleichgewichtsdruck bei geringerem Halogengehalt der Subhaloide abnehmen wird.

Wendet man nun die Formel (3), wobei D also während einiger Zeit praktisch konstant ist, an bei den vorausgesetzten Subhaloiden α,

β, γ, . . ., wobei jedes folgende Subhaloid halogenärmer ist als das vorhergehende und welche bei derselben Lichtintensität hintereinander den Gleichgewichtsdruck D_α, D_β, D_γ, . . . besitzen, so ist $D_\alpha > D_\beta > D_\gamma > \ldots$ Ist $D = D_\beta$, so wird bei dem Subhaloid β das photochemische Gleichgewicht auftreten, kenntlich an der Farbe jenes Subhaloids. Das heißt: die photochemische Zersetzung rückt wohl weiter durch den Halogenverlust, der Zersetzungszustand wird aber nicht über das Subhaloid β hinausgehen, so lange D_β nicht abnimmt. Man sieht also erst eine bestimmte Farbe bei der photochemischen Zersetzung immer mehr zunehmen, bis ein Maximum erreicht ist, wonach, bisweilen nach sehr langer Beleuchtung, eine Farbenveränderung merkbar wird. Ist $D_\beta > D > D_\gamma$, so wird die



Mischfarbe der Subhaloide β und γ auftreten. Man hat es also in seiner Macht, indem man D höher oder niedriger nimmt, die Farbenreihenfolge der Subhaloide nach Serie (2) zu bestimmen: durch Verringerung der chemischen Sensibilisation oder Verhinderung der Diffusion bekommt man die halogenreicheren, im gegengesetzten Falle die halogenärmeren Subhaloide.

Die graphische Vorstellung zeigt dies deutlicher. Trägt man (siehe die Figur) auf der Abzisse in verschiedenen, gleich weit voneinander abstehenden Punkten A', B', C', . . . die Subhaloide α, β, γ, . . . in gleichen Molekülquantitäten ab und auf der Ordinate den für eine bestimmte Lichtintensität dazu gehörenden Gleichgewichtsdruck $A'A$, $B'B$, $C'C$, . . ., so muß die Verbindung der Punkte A, B, C, . . . eine Kurve ergeben, welche von O aus in positiver Richtung sich der Abszisse nähert. Denkt man sich nun die Quantität eines der Subhaloide, z. B. β, von B' aus, sowohl in positiver als in negativer Richtung auf der Abszisse dermaßen ab-

nehmend, daß auf $\frac{1}{n}$ der Distanz von B' bis A' oder C' der $\frac{n-1}{n}$ Teil der Subhaloidquantität, die in B' ist, liegt, so wird die Quantität des Subhaloids β sowohl in A' als in C' null sein. Denkt man sich weiter dieselbe Verbreitung bei den anderen Subhaloiden, so wird auf der Abszisse von dem Punkte O aus, hintereinander eine Reihe von Farben auftreten, unter welchen sich Mischfarben befinden, aus höchstens zwei Komponenten bestehend zwischen den Punkten A', B', C',... Der Gleichgewichtsdruck auf jedem Punkte ist dann bestimmt durch die Ordinate von diesem Punkte aus bis zum Schnittpunkte mit der Kurve ABC... Nimmt man an, daß bei der photochemischen Zersetzung ein konstanter Halogendruck $D = OP''$ auftritt, so wird der Zersetzungszustand P' nicht weitergehen, da der zu P' gehörende Gleichgewichtsdruck $P'P = OP''$. In P' wird also eine Mischung der Subhaloide β und γ auftreten, wovon die Quantitäten N_β und N_γ durch das Verhältnis $N_\beta : N_\gamma = P'C' : P'B'$ angegeben werden. Es tritt dann eine Mischfarbe auf, worin nach der Figur die Farbe des Subhaloids γ überwiegend ist. Wird D größer, z. B. $D' = OP_1''$, so tritt der Gleichgewichtszustand bei P_1' auf, worin nach der Figur die Farbe des Subhaloids β überwiegend ist. Wenn man nun D kleine Veränderungen zwischen den Gleichgewichtsdrucken von zwei photochemisch aufeinanderfolgenden Subhaloiden gibt, muß man alle Übergangsfarben des einen Subhaloids nach dem anderen bekommen können, was auch in denjenigen Fällen, wobei dies experimentell möglich war, wirklich zu konstatieren ist.

Um diese Resultate zu erhalten, müssen die Subhaloide natürlich eine hinreichende Lichtempfindlichkeit besitzen. Dennoch treten bei einigen Experimenten, wie bei den Subjodiden und Subbromiden, noch unerklärliche Erscheinungen auf, welche eine weitere Untersuchung fordern und worauf hierbei nicht eingegangen werden wird.

Aus der graphischen Veranschaulichung geht weiter hervor, daß D niemals größer werden kann als der höchste Stand der Kurve ABC... über der Abszisse. Ist D kleiner als der Gleichgewichtsdruck des halogenärmsten Subhaloids, so tritt die photochemische Silberabsonderung auf.

Denkt man sich die Kurve ABC... noch weiter nach der Y-Achse durchgezogen, d. h. vor das Subhaloid α auf der Abszisse das Silberhaloid in O gestellt, so entspricht die dazugehörende Ordi-

nate dem niedrigsten Halogendruck, wobei die photochemische Zersetzung des Silberhaloids noch nicht auftritt und welcher den obenerwähnten Guntzschen Chlordruckbestimmungen entspricht.

Wollte man annehmen, daß diese Resultate nicht richtig sind, weil $ABC \ldots // OX$ verläuft oder von O aus sich in positiver Richtung von der Abszisse entfernt, so könnte man nie durch Variation von $(D_2 + D_3)$ während einer bestimmten Zeit die Farbe von einem oder zwei der Subhaloide bekommen, sondern die photochemische Zersetzung würde mehr oder weniger schnell in allen Fällen immer den nämlichen Verlauf nehmen müssen. Die Resultate der hier unten erwähnten Experimente entsprechen dieser Vorstellung aber nicht.

Einfluß der Korngröße. Da die photochemische Zersetzung der Silberhaloide sich nur auf die Oberfläche der Körner beschränkt, ist es leicht zu verstehen, daß die Korngröße auf den Zersetzungsprozeß Einfluß haben muß. Je feiner das Korn, desto gesättigter wird die Farbe, je gröber das Korn, desto schwächer wird sie sein. Da in in der Formel (3) durch das feinere Korn D_1 größer wird, werden also auch D_2 und D_3 zunehmen. Dadurch also, daß man unter möglichst gleichen Umständen emulsionierte gröbere und feinere Silberhaloidkörner beleuchtet, kann man experimentell feststellen, inwiefern D durch eine Zunahme von D_1 und eine davon abhängige Zunahme von $(D_2 + D_3)$ verändert wird. Ich habe diesen Versuch mit einer feinkörnigen Chlorsilbergelatineemulsion und einer in Gelatine emulsionierten Chlorsilbergel gemacht, fand aber, außer in der Sättigung der Farben, nur einen sehr kleinen Unterschied, welcher noch auf eine Ungenauigkeit des Versuches zurückgeführt werden könnte, nämlich auf einen geringen Unterschied im chemischen Sensibilisatorgehalt.

Kontrolle. Wenn man in der Formel (3) D_3 kleiner macht, wird D größer und es muß die Farbe eines halogenreicheren Subhaloids auftreten. Dasselbe kann man auch auf einer anderen Weise erreichen. Der Gleichgewichtsdruck ist bei einer schwächeren Lichtintensität geringer (im Dunkeln annähernd null), aber D_1 wird dabei auch kleiner werden und gleichzeitig das davon abhängige Glied $(D_2 + D_3)$ und wie sich bei der Untersuchung über den Einfluß der Korngröße des Silberhaloids herausstellte, verändert sich hierdurch D nicht oder nur sehr wenig. Die Folge davon, daß man die photochemische Zersetzung des Silberhaloids bei geringerer Lichtintensität geschehen läßt, wird also ein Auftreten der halogen-

reicheren Subhaloide sein. Also sowohl durch Verringerung von D_3 als durch Verringerung der Lichtintensität muß man die nämlichen halogenreicheren, im umgekehrten Falle die nämlichen halogenärmeren Subhaloide zu sehen bekommen.

Eine andere Kontrolle ergibt die Erhöhung von D, nachdem die photochemische Zersetzung unterbrochen worden ist, indem man dem Präparat Halogen hinzufügt; man muß dann die halogenreicheren Subhaloide zurückbekommen. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß durch das Absorptionsspektrum des Halogens die Farben der Subhaloide weniger genau wahrzunehmen sind.

Da man nebst dem Subhaloid immer das farbige Halogen, obgleich in geringerer als der äquivalenten Quantität, hat, werden die Farben der Subhaloide nie so intensiv auftreten als bei den nach M. Carey Lea und Lüppo-Cramer[33]) chemisch bereiteten Präparaten.

Die Stelle des α-Subhaloids. K. Schaum und M. Volmer[34]) haben gezeigt, daß meine Auffassung des Reaktionsschemas beim Herscheleffekt nicht gut verwendbar ist, daß man vielmehr mit Herschel, Claudet, Abney u. a. annehmen muß, daß die langwelligen Strahlen oxydierend wirken. Durch dieses Ergebnis wird jedoch das Resultat meiner Angabe zur Bereitung der Substanz des latenten Bildes nicht geändert,[35]) woraus hervorgeht, daß sowohl beim Jodid als beim Bromid und Chlorid das α-Subhaloid eine grüne Farbe hat.

Das Schaumsche Reaktionsschema gibt als B noch einen Körper an, welcher zwischen dem normalen Haloid und dem α-Subhaloid steht und womit auf bis jetzt einfachste Weise sich die Bunsen-Roscoesche photochemische Induktion und die Photo- und Autosensibilisation photographischer Silberhaloidschichten erklären läßt. Die Natur dieses Körpers braucht jedoch gar kein Subhaloid zu sein. Es kann sehr wohl der Fall sein, daß der α-Subhaloidbildung eine Desaggregation des Silberhaloids hervorgeht, wodurch z. B. das schwerlösliche Normalhaloid sich in leichter lösliches Normalhaloid umwandelt, wofür einige Experimente sprechen. Trotzdem habe ich versucht einem eventuell bestehenden halogenreicheren Subhaloid als das α-Subhaloid nach der angegebenen photochemischen Methode nachzuspüren.

Wenn man das Silberbromid mit einem Überschuß von Kaliumbromid aus einer Silbernitratlösung niederschlägt, trocknet und dann unter Tetrachlorkohlenstoff nicht allzu starkem Tageslicht aussetzt,

läuft es sehr schnell grün an. In diesem Präparat ist die Diffusion außerordentlich gering und das Kaliumbromid ein sehr schwacher Sensibilisator, wobei das Reaktionsprodukt KBr_3 mit dem Subhaloid teilweise eine umgekehrte Reaktion im Dunkeln zeigt. Unter diesen Umständen bekommt man also photochemisch in sichtbaren Quantitäten das α-Subbromid, und ist dies bis jetzt die einfachste von mir gefundene Methode zur Bereitung von lichtbeständigen Präparaten dieser Substanz. Der Halogendruck läßt sich aber noch mehr dadurch steigern, daß man auch diese schwache chemische Sensibilisation wegläßt. Reines Silberbromid ergab in einer trockenen, reinen Kollodionhaut bei der schwächsten Lichtintensität, wobei noch eine Zersetzung wahrzunehmen ist, eine graue Färbung. Im Dunkeln trat nach einiger Zeit wieder das hellgelbe Silberbromid auf; es findet also eine fast vollkommene Zurückbildung des Silberbromids statt, woraus geschlossen werden kann, daß der Bromverlust auf ein Minimum reduziert ist und das halogenreichste Subhaloid bei der photochemischen Zersetzung in sichtbarer Quantität auftreten konnte. Aber auch jetzt braucht die graue Farbe nicht zurückgeführt zu werden auf ein halogenreicheres Subhaloid als das α-Subhaloid. Die äquivalente Bromquantität kann ja ihre braunrote Farbe mit dem Grünen des α-Subbromids zu einer grauen Farbe mischen. Da also das grüne α-Subhaloid als das halogenreichste Subhaloid, welches wir bis jetzt kennen, aufzufassen ist, kann man sagen, daß jede andere Farbe auf ein halogenärmeres Subhaloid zurückzuführen ist.

Verwendung des α-Subhaloids. Geht man bei diesen Versuchen vom grünen α-Subhaloid, anstatt vom Silberhaloid, aus, so bekommt man nicht dieselbe Farbenreihenfolge. Das grüne Präparat färbt sich mit Silbernitrat sehr schnell grau oder schwarz durch die Bildung von Mischfarben mit den halogenärmeren Subhaloiden und ist also zur Kontrolle, mit Ausnahme eines einzigen hier unten erwähnten Falles, unverwendbar. Es bleibt also am besten, vom Silberhaloid allein auszugehen, welches durch seine weiße oder hellgelbe Farbe gar keinen oder nur wenigen Einfluß auf die Farbe der auftretenden Subhaloide ausübt.

Das Bindemittel. Als Bindemittel wurde in den meisten Fällen Gelatine verwendet. In vollkommen trockenem Zustande absorbiert sie kein freies Halogen, wohl aber wenn Wasser dabei ist.

Die chemischen Sensibilisatoren. Da es mir bei diesen Versuchen erwünscht erschien, soviel wie möglich vergleichbare

Resultate zu erhalten, habe ich möglichst wenig verschiedene chemische Sensibilisatoren angewendet. Nebst dem Alkalihaloid und der feuchten Gelatine wurde als kräftiger Sensibilisator das Silbernitrat gewählt. Die photochemische Reduktion bei Anwesenheit der Gelatine ist, wie aus einem Parallelversuch ohne Silberhaloid hervorging, ohne störenden Einfluß auf die Bestimmung der auftretenden Farben der Silbersubhaloide.

Beschreibung der Versuche.

Die Silbersubjodide. Der Grund dafür, daß man bis jetzt das photochemisch freigewordene Jod nicht hat nachweisen können, liegt wohl an den sehr ungünstigen Diffusionsbedingungen (hohes Atomgewicht und geringe Dampfspannung des Jods) und der Absorption durch das Silberjodid unter Bildung einer Adsorptionsverbindung.[36]) Dazu kommt noch, daß die photochemische Zersetzung, trotz der hohen Lichtempfindlichkeit des Silber(sub)jodids, worauf ich schon öfters hinwies, nur eine sehr geringe ist, m. a. W. nur sehr wenig Jod frei wird, was durch H. Luggin[37]) in Zusammenhang gebracht worden ist mit dem niedrigen Gleichgewichtspotential des Silberjodids. Infolgedessen sind das Silberjodid und das obenerwähnte Jodbromsilber die geeignetsten Silberhaloide für das Daguerreotypverfahren, bei dem die Vernichtung des α-Subhaloids, das die Entwickelbarkeit bedingt, im Vergleich zu dem Emulsionsverfahren sonst viel stärker sein würde. Emulsionierung des Silberjodids ist also überflüssig.

Wird das Silberjodid mit einem Überschuß an Kaliumjodid aus einer Silbernitratlösung niedergeschlagen, so tritt bei der Belichtung eine sehr schwache Farbe auf,[38]) ohne daß man noch eine Farbe eines Subjodids wahrnehmen kann. Der Grund liegt vermutlich darin, daß bei der Fällung des Silberjodids Kaliumjodid mitgenommen wird. Bei der photochemischen Zersetzung wird jetzt das freigewordene Jod weniger durch das Silberjodid, sondern größtenteils durch Kaliumjodid absorbiert unter Bildung von Kaliumtrijodid, welches mit dem Subjodid in einen photochemischen Gleichgewichtszustand gelangt, der dem Silberjodid näher kommt als derjenige des Subjodids und adsorbierten Jods.

Wird das Silberjodid mit einem Überschuß von Silbernitrat durch Kaliumjodid niedergeschlagen, so ist es kaliumjodidfrei. Die photochemische Zersetzung schreitet nun viel weiter fort; es tritt

eine graugrüne Farbe auf, was auf einen hohen α-Subjodidgehalt hinweist. Dies scheint in Widerspruch mit den Erscheinungen der Solarisation bei der Jodsilber-Daguerreotypplatte zu stehen, wo bei viel kürzeren Belichtungen ohne Zweifel eine Abnahme der Entwickelbarkeit durch die photochemische Zersetzung des α-Subjodids in β-Subjodid und Jod auftritt. Dieser Widerspruch wird gelöst, wenn man bedenkt, daß für die Entwickelbarkeit des belichteten Silberhaloids nicht nur die Anwesenheit des α-Subhaloids genügt, sondern dies muß zu gleicher Zeit an der Oberfläche des Silberhaloids liegen, damit durch Molekularattraktion die Reduktionsprodukte des aufgelösten Silbersalzes oder der Quecksilberdampf sich darauf absetzen können. Die graugrüne Anlauffarbe kann also wohl auf einen hohen α-Subjodidgehalt zurückgeführt werden, aber dieser kann selbst von einem äußerst dünnen Schichtchen halogenärmeren Subjodids überdeckt sein.

Versucht man den Halogendruck des Jods dadurch ganz zu entfernen, daß man die photochemische Zersetzung unter einer Silbernitratlösung geschehen läßt, so werden die Reaktionen sehr kompliziert. Die sichtbare photochemische Zersetzung tritt kaum merkbar schneller auf, indem die Menge sich grau färbt und dennoch tritt das Silbernitrat im Jodsilber-Kollodionprozesse als ein vorzüglicher chemischer Sensibilisator auf. Früher habe ich[39]) schon darauf hingewiesen, daß das Silbernitrat im Lichte eine stark oxydierende Wirkung auf das Subjodid unter Bildung von Silberoxyd ausüben muß, und ich erklärte die schnellere Steigerung der Entwickelbarkeit (d. h. schnellere Erhöhung des α-Subhaloidgehaltes) durch diese Oxydation, welche dann nur so wirken kann, daß das β-Subjodid sich schneller zum α-Subjodid oxydiert, als dieses letztere zum Silberjodid. Es finden also bei der Belichtung des Silberjodids in einer Silbernitratlösung zwei entgegengesetzte Wirkungen statt: eine progressive Reaktion, die photochemische Zersetzung, und eine regressive Reaktion, die Oxydation, wovon erstere bei den halogenreicheren Subjodiden ein wenig schneller verläuft als letztere, und welche wahrscheinlich sogar bei den halogenärmeren Subjodiden sich völlig aufheben. Bei der Oxydation findet jedoch Abscheidung von Silberoxyd statt; deshalb vermute ich, daß die genannte auftretende Graufärbung dem Silberoxyd zugeschrieben werden muß.

Diese photochemische Zersetzung könnte also dadurch beschleunigt werden, daß man ein lichtempfindlicheres Jodid nimmt und zweitens, daß man die Oxydation durch das Silbernitrat ver-



ringert (Belichtung bei geringerer Lichtintensität). Diese beiden Bedingungen sind erfüllt worden bei der von mir[40]) wahrgenommenen außerordentlich schnellen photochemischen Zersetzung des α-Subjodids bei schwachem Dämmerlicht.

Neben diesen Reaktionen treten noch andere auf, wie die wahrscheinliche Bildung von Jodaten, die Oxydation durch eines der Reaktionsprodukte zwischen Jod und Silbernitrat usw., worüber zum Teil die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Da die Subbromide und Subchloride sich, wie bekannt, viel weniger schnell oxydieren, sind die Abweichungen, welche bei den Subjodiden auftreten, dabei viel weniger zu befürchten.

Bekannt ist auch noch ein rotes Subjodid von M. Carey Lea,[41]) welches also einen geringeren Halogengehalt besitzen muß als das α-Subjodid.

Von der Farbenreihenfolge von Serie (2) kennen wir also nichts mehr als:

$$\text{grün}, \; \ldots\ldots \; \text{rot}, \; \ldots\ldots \qquad (4)$$

Die Silberbromide. In untenstehender Tabelle sind die Beobachtungen in der Weise geordnet, daß *D* allmählich größer wird.

$Ag_{2n}Br_{2n}$ feinkörnig in Gelatine	Anlauffarbe bei Tageslicht (Oktober, 11—2 Uhr)
1. mit 10%iger wässeriger $AgNO_3$-Lösung . .	gelb-, rot- oder braunviolet
2. mit viel H_2O	braunviolett
3. mit wenig H_2O . . .	rot
4. feucht	rotviolett
5. weniger feucht . . .	blauviolett
6. trocken	blau.
Ohne Bindemittel.	
7. mit KBr unter Äther, CCl_4	grün.

Diese Anlauffarben wurden nicht gleichzeitig festgestellt, sondern immer dann, wenn die Farbe, ohne sich weiter zu verändern, aufs Intensivste gestiegen war. Die Zersetzung findet so ungleichmäßig statt, daß bei einer gleichzeitigen Belichtung 1 und 2 nach wenigen Sekunden schon eine deutlich zu erkennende Farbe besitzen, während die anderen noch wenig sichtbare Zersetzung zeigen. Diese anderen Präparate zeigen unter sich wenig Unterschied beim Auftreten der Farben. Wir sehen hierbei eine Abweichung von der erwähnten Wahrnehmung von Lüppo-Cramer, daß die photochemische Zer-

setzung nur in einer Emulsion durch die chemische Sensibilisation beschleunigt wird.

Läßt man beim Präparat 7 nach der Belichtung in der Dunkelkammer den Äther oder den Tetrachlorkohlenstoff verdampfen, so wird das Brom frei und ist deutlich nachweisbar durch den Geruch und die Jodkaliumstärkereaktion.

Zwischen Präparaten 3, 4, 5 und 6 waren durch Vermehrung oder Verringerung des Wassergehaltes alle Übergangsfarben von blau nach rot zu bekommen.

Die Präparate 6 und 7 enthalten noch eine Spur von absorbiertem Wasser.

Die Präparate 1 und 2 zeigen bei der schon erwähnten sehr schnellen photochemischen Zersetzung aufs neue die violette Farbe. Dies läßt sich dadurch erklären, daß D so klein war, daß kein konstanter Gleichgewichtsdruck in der photochemischen Zersetzungsserie zu erreichen war.

Präparat 1 zeigte bei mehreren Wiederholungen des Versuches jedesmal verschiedene Farben, wahrscheinlich durch Veränderungen von D und der Lichtintensität. In direktem Sonnenlicht tritt besonders die gelbbraune Farbe auf, bisweilen war diese sogar blauschwarz durch die Silberabscheidung. Die gelbbraune Mischfarbe weist auf die Bildung eines gelben Subbromids bei den Endprodukten hin.

Kontrolle ist ausgeübt worden, indem dieselbe photochemische Zersetzung bei schwächeren Lichtintensitäten beobachtet wurde. Dabei ergab 2 eine rote Farbe und zeigten 3, 4 und 5 eine deutliche Farbenverschiebung nach blau. Präparat 7 färbte sich in direktem Sonnenlicht graugrün. Weiter färbte sich das rote Präparat in Bromwasser schnell blau, welches nachher zum Silberbromid ganz verblaßt, ohne daß ich mit Gewißheit das grüne Subbromid habe wahrnehmen können. Vom grünen, blauen und roten Präparat reagierte bindemittelfrei das rote am schnellsten auf Natriumthiosulfat, H_2CrO_4, HNO_3 und $(NH_4)_2S_2O_8$ und zeigte besonders das grüne Präparat einen größeren Widerstand. Ich konnte dadurch, daß ich das grüne α-Subbromid in eine neutrale 10%ige Natriumthiosulfatlösung legte bei Zimmerbelichtung deutlich eine Farbenveränderung durch blaugrün nach blau noch wahrnehmen.

Die Farbenreihenfolge von Serie (2) ist also bei den Subbromiden:

grün, blaugrün, blau, violett, rot, ... gelb, ... (5)



Die Silbersubchloride. In folgender Tabelle ist dieselbe Ordnung wie bei den Subbromiden beachtet:

$Ag_{2n}Cl_{2n}$ sehr feinkörnig in Gelatine	Anlauffarbe bei Tageslicht (Oktober 11—2 Uhr)
1. mit 10%iger wässeriger $AgNO_3$-Lösung	rotorange
2. mit $AgNO_3$ trocken	rot
3. mit NH_4Cl feucht	violett
4. mit NH_4Cl trocken	blau.
Ohne Bindemittel.	
5. mit NH_4Cl unter CCl_4	blaugrün.

Zwischen Präparat 3 und 4 sind durch Veränderung des Wassergehaltes alle Übergangsfarben zu bekommen, während Präparat 2 durch Verringerung des $AgNO_3$-Gehaltes rotviolett bis violett wird und aus diesem Grunde vor 3 gestellt wird.

Die Präparate 2, 4 und 5 enthalten noch eine Spur adsorbierten Wassers.

Bei den Poitevinschen Photochromien kommt auch noch ein gelbes (mehr orangeartiges) Subchlorid vor. Präparat 1 ergibt eine Farbe, welche von rot nach gelb neigt; vermutlich wird also das gelbe Subhaloid nach dem roten gebildet. In direktem Sonnenlicht erhielt dieses Präparat eine gelbe Farbe. Ich fand aber keine Andeutung, daß dies ein Subchlorid war, denn sowohl in Ammoniak als in einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung erlitt es keine merkbare Veränderung, während das rote und rotorange Präparat in beiden Lösungen gelb und gelbbraun wurden. Es kann also ebensogut photochemisch gebildetes kolloides Silber sein. Das gelbe Subchlorid läßt sich aber nirgendwo zwischen oder vor den anderen Farben ordnen. In Analogie mit den Subbromiden kann darum angenommen werden, daß es doch nach dem rotorangen Präparat kommt.

Als halogenreichstes Subchlorid ist das grüne α-Subhaloid bekannt, wohin Präparat 5 sich schon neigt, so daß dies die Farbenfolgenreihe von Serie (2) bei den Subchloriden ist:

grün, blaugrün, blau, violett, rot, orange, gelb. (6)

Die Silbersubfluoride. Das Silberfluorid ist zu hygroskopisch und zu lichtunempfindlich für diese Versuche. Doch ist ein gelbes Subfluorid bekannt von Guntz[42]) mit der Formel Ag_2Fl.

Die Silbersubcyanide. Ihre Existenz ist noch zweifelhaft.

Ein chemisch reines Silbercyanid-Präparat von E. de Haën zeigte sowohl ohne als mit einem Bindemittel und sogar unter CCl_4 dieselbe blauviolette Anlauffarbe. Die photochemische Zersetzung findet also beim Silbercyanid nach anderen Gesetzen statt als bei den vorigen Silber(sub)haloiden.

Die Silbersubrhodanide. Ihre Existenz ist ebenfalls noch sehr zweifelhaft. Wegen der sehr geringen Lichtempfindlichkeit ist das Silberrhodanid für diese Versuche nicht geeignet.

Ergebnisse und Folgerungen.

Wir kommen jetzt auf die schon früher erwähnte Baursche Modifikationsauffassung zurück, welche ihren Ursprung der früher allgemein herrschenden Voraussetzung der Existenz eines einzigen Subhaloids verdankt. Wie sich experimentell gezeigt hat, entsteht dann nur jedesmal eine neue Farbe, wenn D verringert, m. a. W. wenn mehr Halogen photochemisch frei wird. Zu jeder neuen Farbe gehört also ein halogenärmeres Subhaloid. Die Modifikationsauffassung ist hiermit nicht in Einklang zu bringen und kann die gemachte Voraussetzung, jedem Subhaloid ein bestimmtes Absorptionsspektrum zuzuschreiben, gültig bleiben.

Vergleicht man die Farbenserien (5) und (6) unter sich, so sieht man, mit Ausnahme der noch nicht vollkommen sicher konstatierten Stelle des gelben Subhaloids, daß sie dieselbe Farbenreihenfolge zeigen, indem Serie (4), soweit bekannt, damit parallel geht. Bedenkt man nun, daß das α-Subhaloid sowohl beim Subjodid als beim Subbromid und Subchlorid, mit Ausnahme von kleinen Schattierungen, grün ist, so kann man diesen Parallelverlauf der Farbenserien dadurch erklären, daß Subhaloide mit analoger Zusammensetzung ein entsprechendes Absorptionsspektrum besitzen.

Auch die Farbenreihenfolge selbst zeigt eine Regelmäßigkeit: Die Farben der Silbersubhaloide, nach der photochemischen Zersetzungsserie geordnet, folgen der Nietzkischen Regel, wobei das Halogen sich als eine bathochrome Gruppe verhält, m. a. W. mit der Abnahme des Molekulargewichtes der Silbersubhaloide rückt das Maximum des Absorptionsspektrums von rot nach violett. Obwohl die Strukturformeln der Silbersubhaloide noch unbekannt sind, kann man hieraus die Schlußfolgerung machen, daß sie alle die Gruppe

$Ag_{2n}Hal_n$ enthalten, welche sich als Chromophor verhält oder dieses enthält. Der Grund der Lichtempfindlichkeit der Silbersubhaloide ist also auf die elektromagnetische Lichtresonanz zurückzuführen.

Angesichts der Tatsache, daß nach der Nietzkischen Regel bei einem noch halogenreicheren Subhaloid als das α-Subhaloid das Maximum seines Absorptionsspektrums im Infrarot liegen muß und darum farblos sein kann, stellt sich heraus, daß obengenannter Versuch zur Aufsuchung dieses Subhaloids durch Erhöhung von D völlig wertlos ist. Doch verändert sich darum nicht die aus diesem Versuch gezogene Schlußfolgerung, jede bei der photochemischen Zersetzung auftretende und von grün verschiedene Farbe einem halogenärmeren Subhaloid zuzuschreiben.

Würde jenes Subhaloid wirklich existieren, so müßte es in Analogie mit den anderen Silbersubhaloiden eine seinem Absorptionsspektrum entsprechende maximale Lichtempfindlichkeit im Infrarot besitzen. Es müßte dann in der Spektrumphotographie seinen Einfluß stark geltend machen können, wenn die Silberhaloidplatte im voraus eine unter seinem Schwellenwert liegende Belichtung erhielt. Wirklich hat H. Lehmann[43]) bei seinen Untersuchungen über die infraroten Spektra der Alkalimetalle beobachtet, daß durch eine Vorbelichtung und ein Ammoniakbad eine hochempfindliche Bromsilbergelatineplatte ihre Empfindlichkeit über A bis ins Infrarot bei der Fraunhoferschen Linie Z vermehrt, aber, und hierauf kommt es eben an, nirgends geht aus seinen Versuchen eine in den Vordergrund tretende Empfindlichkeitssteigerung im Infrarot hervor. Was H. Lehmann beobachtete, war also nichts anderes als die bekannte Photosensibilisation der Platte. Man kann also sagen, daß ein halogenreicheres Subhaloid als das α-Subhaloid nicht besteht.

Der Nietzkischen Regel zufolge müßte das Silberhaloid an die Stelle des soeben vorausgesetzten, farblosen Subhaloids treten, aber es zeigt die Abweichung, daß das Maximum seines Absorptionsspektrums nicht im Infrarot, sondern im Blau oder Violett liegt, d. h. bei einer ungefähr zweimal höheren Schwingungszahl. Auch bei dem Silberhaloid ist also die Ursache der Lichtempfindlichkeit auf die elektromagnetische Lichtresonanz zurückzuführen.

Bei der Synthese des Silberhaloids aus Silber und Halogen, durch die Reihe von Subhaloiden hindurch, unterliegt der elektro-



magnetische Resonator Veränderungen, welche eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit folgender bekannten Erscheinung in der Akustik zeigen. Denkt man sich ein dünnes Stäbchen mit einem festen und einem freien Ende, so wird dies resonieren bei einem Ton, welcher mit seinem Grundton übereinstimmt; durch wiederholte Verlängerung dieses Stäbchens wird der Grundton vertieft und tritt die Resonanz bei einer tieferen Schwingungszahl auf, bis, nachdem es seine maximale Länge erreicht hat, die nächstfolgende Verlängerung das freie Ende zu einem festen macht, wodurch der Grundton um ein Oktav höher wird, und damit die Resonanz bei einer zweimal höhereren Schwingungszahl auftritt.

Die Nietzkische Regel weist auf ein noch halogenärmeres Subhaloid als das gelbe, nämlich auf ein gelbgrünes Subhaloid hin. Hiervon habe ich bei vielen Versuchswiederholungen unter verschiedenen Umständen, wobei ich versuchte, *D* tief und konstant zu erhalten, keine Spur finden können. Das Auftreten der Mischfarben der halogenärmsten Subhaloide weist dagegen hin auf ein gelbes Subhaloid als letztes photochemisch gebildetes Subhaloid. Diesem kann also die Formel $Ag_{2n}Hal_n$ zugeschrieben werden.

Alle auftretenden Farben lassen sich im einfachsten Falle inklusive des grünen α-Subhaloids auf vier verschiedene Subhaloide zurückführen. Unterscheidet man diese Subhaloide nacheinander mit den griechischen Buchstaben α, β, γ, δ, so wird die Serie (2):

$$Ag_{2n}Hal_{2n} \rightarrow \underset{\substack{\alpha\text{-Subhal.}\\ \text{(grün)}}}{Ag_{2n}Hal_{2n-1}} \rightarrow \underset{\substack{\beta\text{-Subhal.}\\ \text{(blau)}}}{Ag_{2n}Hal_{2n-2}} \rightarrow \underset{\substack{\gamma\text{-Subhal.}\\ \text{(rot)}}}{Ag_{2n}Hal_{2n-3}} \rightarrow \underset{\substack{\delta\text{-Subhal.}\\ \text{(gelb)}}}{Ag_{2n}Hal_{2n-4}} \rightarrow 2n\,Ag. \quad (7)$$

worin

$$Ag_{2n}Hal_{2n-4} = Ag_{2n}Hal_n$$

oder

$$2n-4 = n$$
$$n = 4,$$

so daß Serie (7) wird:

$$Ag_8Hal_8 \rightarrow \underset{\substack{\alpha\text{-Subhal.}\\ \text{(grün)}}}{Ag_8Hal_7} \rightarrow \underset{\substack{\beta\text{-Subhal.}\\ \text{(blau)}}}{Ag_8Hal_6} \rightarrow \underset{\substack{\gamma\text{-Subhal.}\\ \text{(rot)}}}{Ag_8Hal_5} \rightarrow \underset{\substack{\delta\text{-Subhal.}\\ \text{(gelb)}}}{Ag_8Hal_4} \rightarrow 8\,Ag.$$

Zusammenfassend können die verschiedenen Subhaloide in untenstehender Tabelle einen Platz finden, worin das in festem Zustand sich befindende Guntzsche Subfluorid sich sehr gut einreihen läßt.

Subhaloid	Subjodid	Subbromid	Subchlorid	Subfluorid
α-(grün)	Ag_8J_7	Ag_8Br_7	Ag_8Cl_7	unbekannt
β-(blau)	Ag_8J_6	Ag_8Br_6	Ag_8Cl_6	„
γ-(rot)	Ag_8J_5	Ag_8Br_5	Ag_8Cl_5	„
δ-(gelb)	unbekannt	Ag_8Br_4	Ag_8Cl_4	Ag_8Fl_4

In dieser Tabelle ist das β-Subjodid (Ag_8J_6) eingereiht, da die Solarisation bei bindemittelfreien Jodsilberplatten auf die Existenz dieses Subjodids hinweist.

Zum Schlusse will ich noch darauf aufmerksam machen, daß von mir[44]) die hohe Lichtempfindlichkeit des α-Subjodids nur zum Teile hat beobachtet werden können. Die graue Verfärbung des grünen Präparates, welche, wie die Natriumthiosulfatreaktion zeigte, weniger vom Silberoxyd als von den halogenärmeren Subjodiden bzw. Silber, verursacht wird, kann schwerlich der Bildung des blauen β-Subjodids, wohl aber der des roten γ-Subjodids zugeschrieben werden. Zieht man dabei die regressive Reaktion durch Oxydation, welche wohl geringer als im vollen Licht, aber darum noch nicht aufgehoben ist, in Betracht, so stellt sich heraus, daß das α-Subjodid noch viel lichtempfindlicher ist als von mir angegeben wurde.

Anmerkungen.

1) J. M. Eder, Photochemie. 1906. 217.

2) Comt. rend. 1891. 113. 72.

3) J. M. Eder, Photochemie. 1906. 217.

4) Chem. Centralbl. 1879. 367.

5) Ann. d. Phys. 1895. 225. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1896. 55.

6) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904. 616.

7) Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, mathem. naturw. Klasse. CXIV, Abt. IIa, Juli 1905. — Diese Zeitschr. 1905. **III.** 329. — J. M. Eder, Photochemie. 1906. 277. — Phot. Korresp. 1905. 425 und 476. 1906. 81, 134, 181 und 231. 1907. 79.

8) W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 1893. **2.** 1078.

9) Phot. Mitt. 1902. 229. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902. 476.

10) Phot. Rundschau. 1907. 142. — Phot. Korresp. 1907. 384.

11) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Verslag v. d. Gew. Verg. Wis-en Natuurk. Afd. v. 28 Mrt. 1908. 773. — Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 197, 237 und 273.

12) Ann. d. Phys. 1908. 99.

13) Zeitschr. f. Elektroch. 1908. 485.

14) Phot. Korresp. 1906, 1907 und 1908. — Phot. Probl. 1907. 193. — Kolloidchemie u. Phot. 1908.

15) Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 364.

16) Phot. Korresp. 1909. 81.

17) Phot. Korresp. 1909. 227.

18) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1908. 483. — Phot. Korresp. 1909. 322.

19) Phot. Rundschau. 1909. 40.

20) Diese Zeitschr. 1909. **VII.** 16.

21) Auf Lüppo-Cramers neue Angriffe im Phot. Wochenblatt 1909, 303, 322 und 351 komme ich später zurück; sie liefern keine Gründe für mich, meine Auffassungen zu ändern.

22) Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 358.

23) Zeitschr. f. phys. Chemie. 1899. **30.** 628.

24) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904. 612.

25) J. M. Eder, Photochemie. 1906. 210.

26) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1896. 89.

27) Phot. Korresp. 1907. 439.

28) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1898. 162. — Zeitschr. f. phys. Chemie. 1899. **23.** 611.

29) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899. **30.** 628.

30) Phot. Wochenbl. 1905. 102 und 93.

31) Phot. Korresp. 1901. 224. — Wissenschaftl. Arbeiten. 1902. 87. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1906. 648.

32) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904. 612.

33) Americ. Journ. of Science. 1887. **33.** 349. — Phot. Korresp. 1887. 287, 344 und 371. — Carey Lea u. Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. 1908.

34) Diese Zeitschr. 1909. 399.

35) Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 438.

36) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Phot. 1908. 106.

37) Zeitschr. f. phys. Chemie. 1897. **23.** 611.

38) J. M. Eder, Photochemie. 1906. 246.

39) Koninkl. Akad. v. Wetensch. Versl. v. d. Gew. Verg. Wis-en Natuurk. Afd. v. 28 Mrt. 1908. 794. — Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 284.

40) Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 438.

41) Carey Lea u. Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. 1908. 39.

42) Compt. rend. 1890. **110.** 1337.

43) Archiv f. wiss. Phot. 1900. **II.** 216.

44) Diese Zeitschr. 1908. **VI.** 438.

Scheveningen, Januar 1909.

Über Solarisation in wässeriger Lösung.

Von
Chr. Winther.
(Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Mit 6 Figuren.

Einleitung.

Die unter dem Namen Solarisation bekannte Umkehrung des photographischen Bildes ist, trotz der zahlreich vorliegenden Erklärungsversuche, noch ziemlich rätselhaft. Es mag dies wohl erstens darauf beruhen, daß die photographische Platte an sich ein sehr kompliziertes Gebilde ist; zweitens sind aber die Prozesse, welche zum fertigen Bilde führen, so mannigfaltig und zum Teil ganz unkontrollierbar, daß es nicht wundern darf, wenn das Endergebnis hier und da etwas merkwürdig aussieht.

Es wird deshalb vielleicht von Interesse sein, einen, wenigstens formell, analogen Vorgang kennen zu lernen, der erstens in einem weit einfacheren Medium — in wässeriger Lösung — vor sich geht, und dessen einzelne Teilprozesse jeder für sich untersucht werden können.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich nachgewiesen, daß die Edersche Flüssigkeit beim Vermischen mit einer verdünnten, wässerigen Lösung eines Ferrosalzes derart zersetzt wird, daß Kalomel und Kohlendioxyd gebildet werden. Die ausgefällten Kalomelmengen sind den zugesetzten Ferrosalzmengen nicht äquivalent, sondern stets weit größer; es läßt sich unter geeigneten Umständen bis zu 4000 mal so viel Kalomel ausfällen, als das zugesetzte Ferrosalz durch direkte Reduktion erzeugen konnte. Es wurde weiter nachgewiesen, daß es die Oxydation des Ferrooxalats ist, welche die Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit veranlaßt.

Setzt man zu verschiedenen Portionen der Ederschen Flüssigkeit gleichzeitig verschiedene Ferrosalzlösungen mit steigendem Eisengehalt, bricht nach einer gewissen Zeit die Reaktion in allen Portionen gleichzeitig ab und bestimmt die ausgefällten Kalomelmengen, so zeigt sich folgendes: Die Kalomelmengen steigen anfangs mit dem Eisengehalt, aber nicht so schnell wie dieses; bei einer bestimmten Eisenkonzentration erreicht die Kalomelmenge ein Maximum, um bei noch höheren Eisenmengen wieder abzunehmen.

Wenn man nun eine wässerige Lösung von Ammoniumoxalat,

wozu eine kleine Menge eines Ferrisalzes zugesetzt wurde, verschieden lange belichtet, so werden natürlich mit steigender Belichtungszeit auch zunehmende Mengen von Ferrosalz gebildet werden. Diese Reduktion läßt sich aber bei kleinen Eisenkonzentrationen gar nicht direkt beobachten; das durch die Belichtung erzeugte „Bild“ ist somit latent. Setzt man aber eine Lösung von Quecksilberchlorid dazu, so liegt eben die oben besprochene Mischung vor; es wird deshalb etwas Kalomel ausgefällt; das latente Bild wird „entwickelt“. Die ausgefällten Kalomelmengen werden, wenigstens im Anfang, mit der Belichtungszeit steigen. Sobald aber die durch die Belichtung erzeugte Kalomelmenge diejenige übersteigt, welche der maximalen Kalomelfällung (siehe oben) entspricht, werden die Kalomelmengen bei steigender Belichtung wieder abnehmen; es liegt somit eine wirkliche Solarisation vor. Wenn nun auch diese Art der Entwicklung wohl am ehesten als eine „physikalische“ bezeichnet werden muß, weil die Bildsubstanz dem Entwickler entstammt, so wird jedoch die Analogie dadurch nicht gestört, denn bekanntlich vermag auch die physikalische Entwicklung photographischer Platten solarisierte Bilder zu geben.

Experimenteller Teil.

Als Lichtquelle diente eine Uviollampe von 40 cm Länge, von welcher nur die positive Hälfte benutzt wurde.[2]) Die Lichtstärke wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe der Ederschen Flüssigkeit kontrolliert; sie war während der ganzen Versuchszeit völlig konstant.

Die Lösungen wurden in optisch vollständig identischen Reagiergläsern gefüllt, welche dann in die Mitte von mit Wasser gefüllten Lampenzylindern gesetzt wurden. Der Abstand der Lampenoberfläche zur nächsten Oberfläche der Reagiergläser betrug 8 cm. Die Lampenzylinder wurden in einen zylindrischen, innen geschwärzten Blechkasten gesetzt, in dessen Mitte die Uviollampe aufgehängt war. Um die Temperatur einigermaßen konstant zu halten, wurde von unten nach oben ein starker Luftstrom durch den Kasten geblasen. Die Temperaturerhöhung während einer halben Stunde überstieg unter diesen Umständen niemals 4—5 Grade, was in Anbetracht des sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der betreffenden Reaktion[3]) vollständig genügt.

Die ganze Anordnung wurde mit Hilfe der Ederschen Flüssigkeit geprüft; es ergab sich dabei, daß der Umsatz in sämtliche (bis zu acht) Reagiergläser bei gleicher Belichtung gleich war.

Die Versuche wurden sowohl mit sauerstofffreien als auch mit lufthaltigen Lösungen durchgeführt.

A. Versuche ohne Sauerstoff.

Die Mischungen von je 5 ccm Ferrichlorid und je 10 ccm $^5/_8$ prozentigem Ammoniumoxalat wurden im Dunkelzimmer zwei Stunden hindurch mit besonders gereinigtem Kohlendioxyd[4]) behandelt. Die Reagiergläser wurden dann geschlossen, in die Lampenzylinder eingesetzt und verschieden lange belichtet. Darauf wurden die Proben ins Dunkelzimmer zurückgebracht, mit je 5 ccm 5 $^0/_0$iger Quecksilberchloridlösung versetzt und während 30 Minuten hingestellt. Das ausgefällte Kalomel wurde danach in der früher beschriebenen Weise[5]) bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 vereinigt. Obenan stehen die in 5 ccm der Eisenchloridlösungen vorhandenen Mole $FeCl_3$ mal 10^6. Die erste Reihe enthält die Belichtungszeiten in Minuten, die übrigen Reihen die gefundenen Kalomelmengen in Milligramm ausgedrückt.

Tabelle 1.

t	82,86	41,43	20,71	8,29	5,52	5,18	4,88 × 10^{-6} $FeCl_3$
0,25	6,4	8,0	7,7	—	—	—	—
0,5	10,7	13,3	15,0	—	—	—	—
1	*15,8	21,6	23,1	20,5	18,8	—	—
2	14,5	*24,7	*32,0	34,5	33,5	27,7	—
4	11,5	15,6	27,7	*40,7	*40,3	38,8	37,7
7	—	—	—	36,0	36,6	*40,5	42,3
8	—	9,9	16,5	—	—	—	—
10	—	—	—	33,1	33,8	39,7	—
11	—	—	—	—	—	—	*45,2
14	—	—	—	28,2	33,2	37,3	—
16	—	—	—	—	—	—	44,5
20	—	—	—	—	—	35,7	—
22	—	—	—	—	—	—	44,4
30	—	—	—	—	—	—	46,0

Die Tabelle und die Figuren 1—6 (links) zeigen folgendes:

Die Kalomelmengen steigen erst mit der Belichtungszeit stark an, erreichen ein Maximum und nehmen dann wieder ab. Die Ursache dafür wurde in der Einleitung angegeben.

Das Maximum wird bei den verdünnten Lösungen später als bei den konzentrischen erreicht. Es rührt dies daher, daß die relativ großen Eisenchloridmengen, welche in den konzentrierten Lösungen übrig sind, auf die Kalomelfällung stark hemmend ein-

wirken; wie ich früher nachgewiesen habe,[6]) nimmt bei gleichbleibendem Verhältnis Ferri-Ferrosalz die Hemmung durch Ferrisalz mit steigender Eisenmenge stark zu (siehe auch Tabelle 2).

Mit abnehmender Eisenmenge nähert sich der absteigende Ast der Kurve mehr und mehr der horizontalen Linie, um bei großen Verdünnungen zuletzt in eine solche überzugehen. Bei diesen großen Verdünnungen findet sich somit keine Solarisation mehr. Es rührt dies daher, daß die in diesen Verdünnungen überhaupt vorhandene Eisenmenge gleich oder kleiner als diejenige ist, welche unter diesen Umständen der maximalen Kalomelmenge entspricht (siehe Tabelle 2). Die Solarisation hört bei $4{,}88 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ auf; nach Tabelle 2 liegt die der maximalen Kalomelmenge entsprechende Ferrosalzmenge zwischen 5,2 und $2{,}6 \times 10^{-6}$ Mol. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Weiterhin lassen sich diese Ergebnisse aus früher gewonnenen Resultaten in der folgenden Weise vorausberechnen. Wie ich früher[7]) nachgewiesen habe, ist diejenige Konzentration vom Ferrosalz, welche der maximalen Kalomelmenge entspricht, der in der Lösung vorhandenen Sauerstoffmenge äquivalent. In dem hier besprochenen Versuche werden nun 15 ccm einer praktisch sauerstofffreien Flüssigkeit mit 5 ccm einer lufthaltigen Quecksilberchloridlösung vermischt. Der Luftgehalt dieser Mischung wird dann sehr nahe ein Viertel derjenigen einer ganz luftgesättigten betragen. Für diese luftgesättigte Mischung liegt das Kalomelmaximum bei $20{,}75 \times 10^{-6}$ Mol Ferrosalz in 5 ccm.[7]) Ein Viertel davon ist $5{,}2 \times 10^{-6}$ Mol, was mit dem oben gefundenen sehr gut stimmt.

Die Belichtungsversuche geben nebenbei einige Aufklärung über die relative Geschwindigkeit der Lichtreduktion bei verschiedenen Verdünnungen. Zu diesem Zwecke müssen jedoch erst die gefundenen Kalomelmengen in die entsprechenden Ferrosalzmengen umgerechnet werden; als Grundlage dieser Umrechnung dienen die folgenden Fällungsversuche, welche sämtlich im Dunkelzimmer ausgeführt wurden.

Je 5 ccm Ferrosulfatlösung verschiedener Konzentration und je 10 ccm $^8/_3$prozentiger Ammoniumoxalatlösung wurden, jede für sich, zwei Stunden hindurch mit einem Strom gereinigter Kohlensäure behandelt. In einigen Fällen enthielten die Ferrosalzlösungen bekannte Mengen von Ferrichlorid. Nach Verlauf der zwei Stunden wurden die Lösungen paarweise durch Kohlensäuredruck vermischt, und dazu je 5 ccm lufthaltige $5\,^0/_0$ige Quecksilberchloridlösung ge-

setzt. Nach 30 Minuten wurde das Kalomel abfiltriert und bestimmt. Die Verhältnisse sind dann denen bei der Lichtreduktion mit nachfolgender Entwicklung völlig analog.

Die folgende Tabelle (2) enthält oben die in 5 ccm Eisenlösung vorhandene Eisenchloridmenge in Mol mal 10^6. Die erste Reihe enthält die in 5 ccm Eisenlösung enthaltene Ferrosulfatmenge in demselben Maße ausgedrückt. Die folgenden Reihen enthalten die gefundenen Kalomelmengen in Milligramm.

Die Art, in welcher die reduzierten Ferrosalzmengen berechnet wurden, läßt sich am besten aus einem Beispiel illustrieren.

Tabelle 2.

$FeSO_4$	0	27,62	82,86 $\times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$
10,4	19,7	16,5	10,8
7,8	28,2	22,1	13,5
5,2	39,6	28,5	17,3
2,6	36,8	26,0	14,1
1,04	17,5	11,4	7,1
0,52	6,8	5,9	4,1

Zuerst wurden die Werte der Tabelle 2 in drei Kurven, eine für jede der drei Ferrichloridmengen, vereinigt. Gesetzt dann, man wolle diejenige Ferrosalzmenge berechnen, welche in der Lösung mit $20,71 \times 10^{-6}$ Mol Ferrichlorid nach 0,5 Minuten gebildet worden ist (s. Tab. 1). Gefunden wurden 15,0 mg Kalomel. Man sucht dann diesen Wert auf den drei Kurven der Tabelle 2 auf und erhält als zugehörige Ferrosalzwerte 0,88, 1,51 und $2,85 \times 10^{-6}$ Mol Ferrosalz. Der erste Wert entspricht einer reinen Ferrosalzlösung; die beiden letzten gelten für die gleichzeitige Anwesenheit von 27,62 resp. $82,86 \times 10^{-6}$ Mol Ferrichlorid (siehe Tabelle 2). Die totalen Eisenmengen sind somit in den drei Fällen 0,88, 29,13 und $85,71 \times 10^{-6}$ Mole. Diese Werte werden als Ordinaten, die zugehörigen Ferrosalzmengen (0,88, 1,51 und 2,85) als Abszissen in ein Koordinatennetz eingezeichnet, und die drei Punkte in eine Kurve vereinigt. Die totale Eisenmenge der betreffenden Lösung war $20,71 \times 10^{-6}$ Mole. Wenn man diesen Wert auf der Kurve aufsucht, erhielt man als zugehörige Abszisse den Wert $1,40 \times 10^{-6}$ Mole Ferrosalz. Diese Ferrosalzmenge ergibt eben, bei einer totalen Eisenmenge von $20,71 \times 10^{-6}$, den gefundenen Kalomelwert von 15,0 mg.

In diesem Beispiel liegt der betrachtete Punkt der Solarisationskurve vor dem Maximum, und die zugehörige Ferrosalzmenge

läßt sich deshalb sehr scharf bestimmen, weil die Kalomelfällung innerhalb 30 Minuten vollständig beendet ist. Für die später als das Maximum liegenden Werte trifft dies aber nicht mehr zu, was sich u. a. auch dadurch zeigt, daß die Filtrate sämtlich trübe sind. Die über dem Maximum liegenden Kalomelwerte sowohl der

Tabelle 3.
Absolute Ferrosalzmengen.

t	82,86	41,43	20,71	8,29	5,52	5,18	4,88 × 10^{-6} $FeCl_3$
0,25	0,93	0,83	0,62	—	—	—	—
0,5	1,77	1,51	1,40	—	—	—	—
1	3,01	2,50	2,13	1,45	1,30	—	—
2	7,80	5,87	5,36	(2,34)	2,45	1,8	—
4	10,66	7,80	6,77	(4,96)	(2,86)	(2,7)	(2,6)
7	—	—	—	(5,98)	(5,72)	(5,0)	(3,1)
8	—	13,78	11,28	—	—	—	—
10	—	—	—	6,29	(6,40)	(5,2)	—
11	—	—	—	—	—	—	(4,0)
14	—	—	—	7,70	(6,50)	(5,7)	—
16	—	—	—	—	—	—	(4,3)
20	—	—	—	—	—	(6,0)	—
22	—	—	—	—	—	—	(4,3)
30	—	—	—	—	—	—	(3,6)

Tabelle 4.
Prozentische Ferrosalzmengen.

t	82,86	41,43	20,71	8,29	5,52	5,18	4,88 × 10^{-6} $FeCl_3$
0,25	1,12	2,00	2,99	—	—	—	—
0,5	2,14	3,64	6,76	—	—	—	—
1	3,63	6,04	10,28	17,51	23,5	—	—
2	9,41	14,17	25,88	(28,2)	44,4	35	—
4	12,86	18,83	32,69	(59,8)	(52)	(52)	(53)
7	—	—	—	(72,1)	(104)	(96)	(64)
8	—	33,27	54,46	—	—	—	—
10	—	—	—	74,7	(116)	(100)	—
11	—	—	—	—	—	—	(83)
14	—	—	—	92,9	(118)	(110)	—
16	—	—	—	—	—	—	(87)
20	—	—	—	—	—	(115)	—
22	—	—	—	—	—	—	(88)
30	—	—	—	—	—	—	(75)

Tabelle 1 als auch der Tabelle 2 können somit unter diesen Umständen ein wenig mit der Filtrationsgeschwindigkeit variieren, und sind deshalb nicht ganz sicher, was dann auch für die daraus berechneten Ferrosalzmengen gilt. Für einige der sehr hohen Kalomelwerte der Tabelle 1 steht die Sache noch schlimmer, insofern als

sie nur auf einer der drei Kurven der Tabelle 2 liegen, und deshalb nicht für das gleichzeitig vorhandene Ferrisalz korrigiert werden können. Die betreffenden Werte sind in der folgenden Tabelle in Klammern gesetzt.

Die in der oben besprochenen Weise berechneten Ferrosalzmengen sind in den Tabellen 3 und 4 vereinigt. Obenan stehen

Tabelle 5.
Nach 30 Minuten.

t	82,86	41,43	27,62	20,71	16,57	8,29	5,25	4,88 × 10^{-6} $FeCl_3$
2	0,2	0,4	0,6	0,2	0,1	0,3	—	—
4	9,1	3,8	3,4	1,2	1,5	0,0	0,0	—
7	*19,3	18,6	22,2	14,4	14,3	1,4	0,3	0,1
10	16,9	*26,9	*29,5	*33,4	*34,9	20,5	0,2	0,2
14	9,7	17,4	19,2	26,1	30,9	31,8	20,9	—
15	—	—	—	—	—	—	—	21,9
18	5,8	10,9	13,2	17,7	20,5	*41,9	32,0	—
22	4,9	7,1	—	13,2	16,2	39,7	35,0	38,2
26	—	—	8,9	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	*40,9	—
29	—	—	—	—	—	—	—	43,1
30	3,2	5,3	—	10,8	13,6	39,6	—	—
34	—	—	—	—	—	—	40,3	—
36	—	—	—	—	—	—	—	42,6
43	—	—	—	—	—	—	—	43,1
50	—	—	—	—	—	—	—	45,4

Tabelle 6.
Nach 120 Minuten.

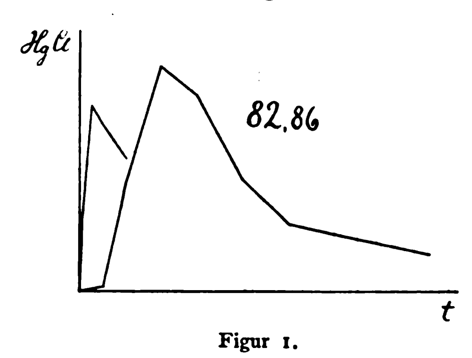
t	41,43	27,62	20,71 × 10^{-6} $FeCl_3$
2	0,1	0,2	1,0
4	5,6	2,9	2,1
7	23,2	15,6	17,6
10	*34,2	*37,8	*44,7
14	25,1	28,0	32,4
18	27,3	25,5	30,2
22	26,2	26,9	28,7
30	30,6	29,9	28,7

die in 5 ccm Eisenlösung ursprünglich vorhandenen Eisenchloridmengen in Mol mal 10^6. Die erste Reihe enthält die Belichtungszeiten, die übrigen die Ferrosalzmengen in Mol mal 10^6 (Tabelle 3) oder in Prozenten von der ganzen Eisenmenge (Tabelle 4).

Wenn man nur die nach kurzen Belichtungszeiten (bis höchstens 2 Minuten) erhaltenen Werte betrachtet, was nach den Ausführungen auf S. 139 berechtigt ist, so zeigen die Tabellen 3 und 4 folgendes:

1. Die absoluten Ferrosalzmengen nehmen mit steigender Verdünnung stetig ab.

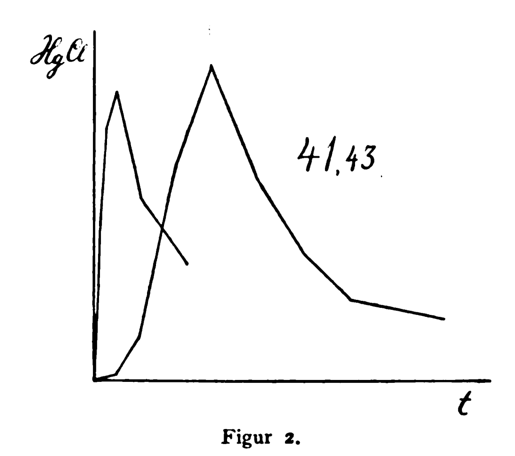
2. Die relative oder prozentische Geschwindigkeit nimmt mit steigender Verdünnung stetig zu. Lemoine[8]) hat für weit konzentriertere Lösungen ganz dasselbe gefunden.



Figur 1.

B. Versuche mit Sauerstoff.

Die Versuchsanordnung ist ganz dieselbe wie früher, nur daß die Behandlung mit Kohlendioxyd wegfällt. Nach dem Entwickeln mit Quecksilberchlorid wurden die Mischungen entweder 30 oder

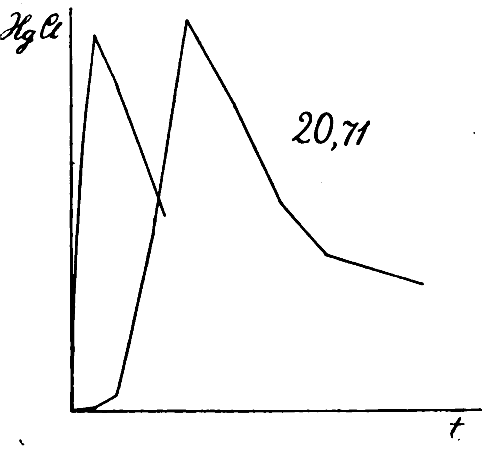


Figur 2.

120 Minuten eingestellt, bevor das Kalomel abfiltriert und bestimmt wurde.

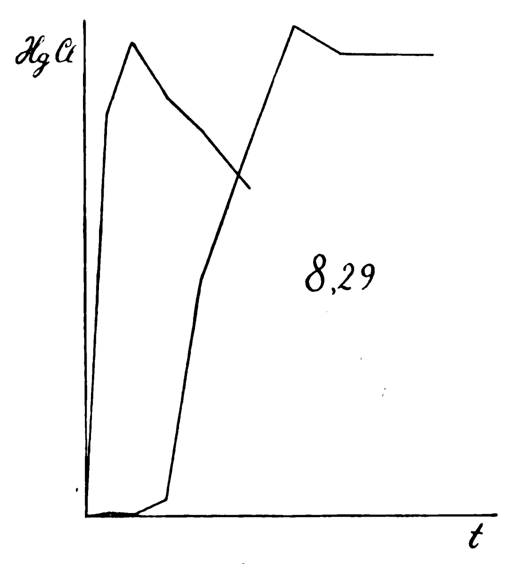
Die den Tabellen 1 und 5 entsprechenden Kurven sind in den Figuren 1—6 in der Weise gezeichnet, daß je zwei Versuche mit derselben Eisenkonzentration, einer mit (rechts) und einer ohne Sauerstoff (links), zusammen gezeichnet sind.

Die Tabellen und Figuren zeigen, daß die sauerstoffhaltigen Mischungen durch Belichtung zuerst eine Induktionsperiode durch-



Figur 3.

laufen müssen; wenn diese Periode überwunden worden ist, gehen sie den sauerstofffreien Mischungen einigermaßen parallel, und die



Figur 4.

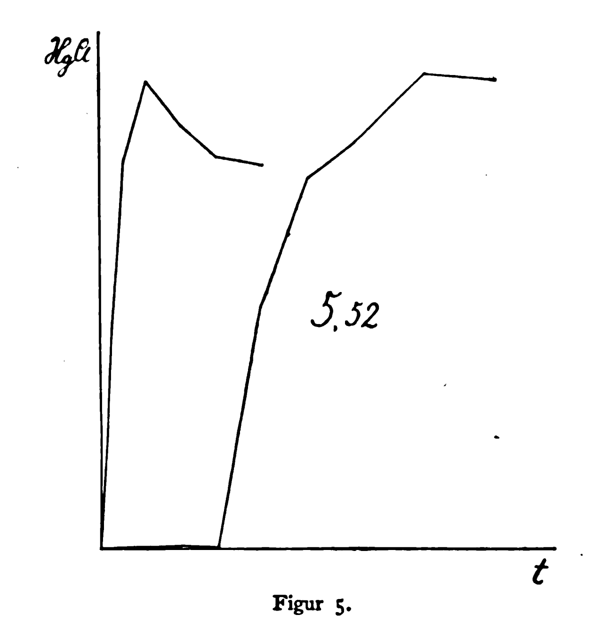
maximalen Werte der zusammengehörigen Kurven stimmen so nahe überein, wie es erwartet werden kann.

Die Induktionsperiode beruht darauf, daß, wie ich früher nach-



gewiesen habe,[9]) Mischungen von Ammoniumoxalat mit ein wenig Ferrosalz sich in der Luft sehr schnell oxydieren. Diese Oxydationsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Ferrosalzmenge stark zu; sie wird bei sehr kleinen Ferrosalzmengen nur sehr wenig vom gleichzeitig anwesenden Ferrisalz gehemmt.

Wenn nun bei kurzdauernder Belichtung eine ganz kleine Menge Ferrosalz gebildet worden ist, so oxydiert sich dieses Ferrosalz so schnell, daß es vollständig verschwunden ist, ehe das Quecksilberchlorid zugesetzt wird; man erhält dann keine Kalomelfällung.

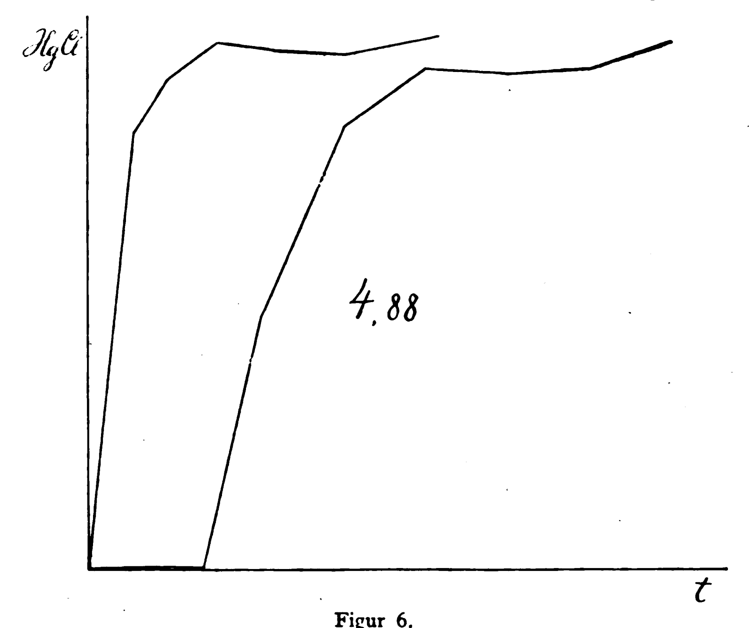


Figur 5.

Beim fortdauernden Belichten werden aber, gleichzeitig mit dieser Oxydation, stets neue Ferrosalzmengen gebildet. Durch diese ununterbrochene Reihe von Oxydationen und Lichtreduktionen wird der gelöste Sauerstoff nach und nach verbraucht werden, bis er endlich vollständig verschwindet. Von diesem Augenblicke ab verhält sich die Mischung wie eine urprünglich sauerstofffreie mit gleichem Gehalt an Ferrisalz. Der übrige Teil der Kurve muß folglich demjenigen der entsprechenden sauerstofffreien Mischung parallel gehen und durch Verschiebung über eine gewisse Zeit — welche eben für die Wegschaffung des Sauerstoffs notwendig war — mit diesem zur Deckung gebracht werden können. Daß diese Parallelität, wie die Figuren es zeigen, nicht vollständig ist, beruht dar-

auf, daß die Flüssigkeiten stets mit der äußeren Luft in Berührung stehen, so daß eine vollständige Sauerstoffabwesenheit in dieser Weise nicht erreicht werden kann.

Die Richtigkeit dieser Auffassung über die Ursache der Induktionsperiode wurde zum Überfluß durch folgende Versuche bewiesen. Mischungen von 5 ccm Ferrichloridlösung (mit $82{,}86 \times 10^{-6}$ Mol) und 10 ccm $^8/_3$ prozentigem Ammoniumoxalat wurden unter stetem Durchleiten von atmosphärischer Luft in der gewöhnlichen Weise belichtet und mit Quecksilberchlorid entwickelt. Nach 2, 4, 7, 11, 16 und 22 Minuten kam überhaupt keine Kalomelfällung, während



Figur 6.

eine gleichzeitig während 7 Minuten belichtete Probe, welche ruhig gestanden hatte, eine Kalomelmenge von 18,4 mg (vgl. Tabelle 5) ergab.

Wie die Tabelle 5, und namentlich die Figuren, es zeigen, nimmt die Länge der Induktionsperiode mit abnehmender Eisenmenge stark zu. Es rührt dies daher, daß bei größeren Eisenmengen während derselben Zeit auch größere absolute Ferrosalzmengen gebildet werden, als bei kleineren Eisenmengen (siehe Tabelle 3); diese größeren Ferrosalzmengen verbrauchen dann auch größere Sauerstoffmengen, wodurch die in der Lösung vorhandene Sauerstoffmenge früher verschwinden muß.

Die Tabelle 6 zeigt, daß bei lange dauernder Entwicklung die Solarisation weniger ausgeprägt hervortritt.

Allgemeine Bemerkungen.

Es unterliegt wohl an sich keinem Zweifel, daß Mischungen von Ferrichlorid und Ammoniumoxalat bei fortdauernder Belichtung stets mehr und mehr reduziert werden müssen. Die Zahlen der Tabellen 3 und 4 sprechen natürlich in derselben Richtung.

Trotzdem habe ich, aus gleich zu erwähnenden Ursachen, den Verlauf der Lichtreduktion auch mit Hilfe eines zweiten „Entwicklers" verfolgt. Als solches ließ sich, soweit mir bekannt, nur die von Eder[11]) benutzte ammoniakalische Silbernitratlösung verwenden.

Es wurden dazu die Mischungen von je 5 ccm Ferrichlorid ($82,86 \times 10^{-6}$ Mol) und je 10 ccm $^8/_3$ prozentigem Ammonoxalat in der üblichen Weise belichtet. Die Beobachtungen fingen erst nach 7 Minuten an, wenn das Maximum (nach Tabelle 5) schon erreicht ist. Die Proben wurden dann schnell mit je 7,5 ccm 10 $^0/_0$ igem Silbernitrat, 2 ccm 20 $^0/_0$ igem Kaliumtartrat (um das Ferrihydroxyd komplex zu binden) und, nach Umschütteln, 4 ccm konzentriertes Ammoniakwasser versetzt.

Das ausgeschiedene, sehr fein verteilte Silber wurde nach eintägigem Stehen abfiltriert und gewogen. Tabelle 7 enthält 1. die Belichtungszeiten, 2. die gefundenen Silbermengen in Milligramm und 3. die daraus berechneten Ferrosalzmengen in Mol mal 10^6.

Tabelle 7.

t	mg Ag	$FeSO_4 \times 10^{-6}$
7	0,6	6
14	1,6	15
21	3,3	31
28	5,0	46
35	5,0	46
42	5,9	53

Die Zahlen zeigen, daß, wie zu erwarten war, die Lichtreduktion mit steigender Belichtungszeit stets größer wird. Wird dies Ergebnis mit dem mit Quecksilberchlorid als Entwickler erhaltenem verglichen, so zeigt sich, daß das Auftreten oder Ausbleiben der Solarisation allein von der Art des Entwicklers abhängt.



Diese Auffassung ist gelegentlich auch für die Solarisation der photographischen Platte vorgeschlagen, von autoritativer Seite aber entschieden verneint worden.[11]) Wie dem nun auch sei, so würde es jedenfalls vom größten Interesse sein, wenn man auch für den Fall der photographischen Platte eine zur Analyse des latenten Bildes geeignete quantitative Methode ausfindig machen konnte, welche von der gewöhnlichen Entwicklung prinzipiell verschieden wäre.

Auch in einer anderen Richtung würde eine solche prinzipiell neue Art der Entwicklung vielleicht aufklärend wirken können. So weit mir bekannt, wird es in sämtlichen Theorien der photographischen Bilderzeugung als Axiom vorausgesetzt, daß das sichtbare Bild dem latenten Bild genau proportional sei. Wie meine Versuche gezeigt haben,[12]) ist dies nun bei der Kalomelfällung bei weitem nicht der Fall. Und diese Kalomelfällung läßt sich, als Auslösungserscheinung, sehr wohl mit der gewöhnlichen, speziell der physikalischen Entwicklung parallelisieren.

Resultate dieser Arbeit.

1. Es wurde nachgewiesen, daß identische Mischungen von Ammoniumoxalat und ein wenig Ferrichlorid in wässeriger Lösung, welche durch Belichtung teilweise reduziert werden, beim Entwickeln mit ammoniakalischer Silberlösung Ferrosalzmengen ergeben, welche mit der Belichtungszeit stetig zunehmen.

2. Wird die Entwicklung aber mit Quecksilberchlorid ausgeführt, wodurch Kalomel ausfällt, so zeigt sich folgendes: Die Kalomelmengen nehmen erst mit der Belichtungszeit zu, gehen nach einer gewissen Zeit durch ein Maximum, um nachher wieder abzunehmen (Solarisation).

3. Wenn die belichteten Lösungen Sauerstoff enthalten, sind die nach kurzer Belichtung ausgefällten Kalomelmengen abnorm klein (Induktion), was darauf beruht, daß das verdünnte Ferrooxalat sich sehr schnell oxydiert, wodurch es der Entwicklung entzogen wird. Sobald die in der Lösung vorhandene Sauerstoffmenge verbraucht ist, steigen die Kalomelmengen mit der Belichtungszeit sehr stark an.

4. Sind die Lösungen annähernd sauerstofffrei, so bleibt die Induktionsperiode aus und die volle Wirkung des Lichtes tritt augenblicklich ein.



5. Auch für diese sehr verdünnten Ferrioxalatlösungen gilt die von Lemoine gefundene Zunahme der relativen Lichtempfindlichkeit mit steigender Verdünnung.

Literatur.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 420. 1909. Die Kalomelfällung läßt sich in der Weise sehr schön zeigen, daß man in die reine Edersche Flüssigkeit einen Nagel oder ein Stück Eisendraht bringt. Nach einigen Augenblicken steigen dann weiße Wolken von Kalomel in die Höhe und die ganze Flüssigkeit wird nach und nach vollständig getrübt.

2) Siehe Plotnikow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58.** 222.

3) Lemoine, Ann. chim. phys. (7) **6.** 447. 1896.

4) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 418. 1909.

5) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 412. 1909.

6) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 435. 1909.

7) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 430. 1909.

8) Ann. chim. phys. (7) **6.** 493. 1896.

9) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 426. 1909.

10) Wiener Sitzungsber. 1880. **81.** II. 199.

11) Siehe Eder, Photochemie. S. 308.

12) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 424. 1909.

Köbenhavn, Oktober 1909.

(Eingegangen am 20. Oktober 1909.)

Bestimmung einiger Normallinien im Heliumspektrum.

Von

P. Eversheim.

Zur Erzeugung eines Spektrums mittels der Geißlerröhre ist das Helium ganz besonders geeignet. Die so gewonnene Lichtquelle ist nicht allein außerordentlich stark, sondern sie liefert auch ein Spektrum, das eine Reihe sehr günstig gelegener Linien besitzt und daher mit Vorteil zum Eichen von Instrumenten, als Vergleichsspektrum u. dgl. benutzt werden kann. Voraussetzung hierzu ist freilich, daß jene Linien wirkliche Normale sind, d. h. eine Genauigkeit besitzen, wie sie dem heutigen Stand der Wissenschaft entspricht, derartig, daß die Fehler nur wenige Tausendstel einer Ångström-Einheit betragen.

Die ersten genauen Messungen liegen von Lord Rayleigh[1]) vor, der zur Bestimmung der Wellenlänge ein Interferometer benutzte,

das von Fabry und Perot[2]) ersonnen und später von Fabry und Buisson[3]) verbessert wurde. Nach dieser Methode hat auch der Verfasser der vorliegenden Arbeit zahlreiche Messungen vorgenommen und eine Reihe von Linien im Eisenspektrum bestimmt.[4]) Die im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung der Wellenlängen dieser Linien mit denen, die Fabry und Buisson in der erwähnten Arbeit veröffentlicht haben, zeigen zur Genüge die Brauchbarkeit der Methode. Da der Apparat zu dem genannten Zweck sorgfältig hergerichtet war, benutzte ich die Gelegenheit, um die von Lord Rayleigh mitgeteilten Zahlen zu prüfen. Die Methode ist von mir in den angegebenen Arbeiten ausführlich beschrieben worden, so daß ich mich hier wohl mit einem Hinweis begnügen darf; nur einige Bemerkungen seien mir gestattet. Die Messung ist keine absolute, es ist vielmehr nötig, auf Licht von bekannter Wellenlänge Bezug zu nehmen. Dazu dient die von Michelson bestimmte, von Benoit, Fabry und Perot[5]) nachgeprüfte rote Linie aus dem Cadmium-Spektrum

$$\lambda = 6438{,}4696,$$

bezogen auf 0°, 760 mm Druck und trockene Luft. Im kurzwelligen Teil des Spektrums wurde die auf die gleichen Bedingungen umgerechnete, ebenfalls von Michelson bestimmte grüne Linie des Cadmiumspektrums

$$\lambda = 5085{,}822$$

genommen.

Das Licht einer dieser Linien liefert mit dem der zu messenden ein Interferenz-Ringsystem, das zwischen zwei planparallelen, schwach versilberten Glasplatten (Quarzplatten) in ähnlicher Weise zustande kommt, wie die bekannte Erscheinung der Newtonschen Ringe. Ermittelt man die Ordnungszahl eines Ringes der Vergleichslinie und diejenige eines benachbarten Ringes der zu messenden Linie und bestimmt das Verhältnis der beiden Ringdurchmesser zu einander, so kann man daraus die Wellenlänge der Unbekannten, bezogen auf die Vergleichslinie, bestimmen. Als Vergleichslicht diente eine Cadmiumquarzlampe von Heraeus in Hanau, die mit einer Stromstärke von 4 Ampère bei 220 Volt Spannung betrieben wurde. Diese Lampe enthielt etwas Quecksilber, dessen Spektrum daher gleichzeitig mit dem des Cadmiums entworfen wurde. Linien aus diesen beiden Spektren wurden auch ausgemessen. Zur Vermeidung von Fehlern wurde mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung das

Heliumsprektrum zugleich mit den beiden anderen aufgenommen, so daß sämtliche Linien den gleichen Änderungen, die etwa während der Exposition eintreten konnten, unterworfen waren. Eine einfache Geißlerröhre mit Kapillare lieferte das Heliumlicht, die Röhre wurde wie üblich in der Kapillarrichtung vor den Apparat gestellt.

In der nachfolgenden Tabelle gebe ich die Zahlen der gemessenen Wellenlänge mit dem mittleren wahrscheinlichen Fehler. Der letztere berechnet sich aus sechs Messungen, die an je drei Ringpaaren von zwei verschiedenen Aufnahmen vorgenommen wurden. Zum Vergleich füge ich noch die Zahlen anderer Beobachter hinzu, die auf gleiche Bedingungen umgerechnet wurden.

Tabelle für die Wellenlängen in Ångström-Einheiten.

Eversheim	Mittlerer wahrscheinlicher Fehler in Å.-E.	Andere Beobachter
7065,207 He	0,0015	7064,198 Rayleigh
6678,151 „	0,0008	—,149 Rayleigh
5875,639 „	0,0005	—,624 Rayleigh
5790,664 Hg	0,0007	—,658 Fabry u. Perot
5760,603 „	0,0008	5768,597 Fabry u. Perot
5015,683 He	0,0004	—,679 Rayleigh
4921,934 „	0,0008	—,929 Rayleigh
4799,922 Cd	0,0006	—,910 Miehelson
4713,154 He	0,0003	—,143 Rayleigh
4678,163 Cd	0,0008	—,20 Kayser u. Runge
4471,493 He	0,0006	—,481 Rayleigh

Anmerkungen.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **11.** 685—703. 1906.

2) Ch. Fabry u. A. Perot, Astrophys. Journ. **1.** 73. 1902.

3) H. Buisson et Ch. Fabry, Journ. Phys. Mars 1908.

4) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Photogr. (5) **5.** 152. 1907, ferner Ann. d. Phys. **30.** 815. 1909.

5) R. Benoit, Ch. Fabry et A. Perot, Compt. rend. **144.** 1082. 1907.

Bonn, 20. Dezember 1909.
Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 23. Dezember 1909.)

Die Bedeutung der Temperatur bei der Strahlung.

Von

H. Kayser.

Bei den Erscheinungen der Emission des Lichtes wird stets mit dem Begriff der Temperatur viel operiert. Dieser Begriff ist eindeutig, so lange es sich um Temperaturstrahlung handelt, wird aber schwierig oder unanwendbar, sobald man zu den Erscheinungen kommt, welche E. Wiedemann als Lumineszenz bezeichnet hat, als Chemilumineszenz, Elektrolumineszenz usw. Man ist daher vielfach zu einer völligen Abtrennung der Thermolumineszenz von den anderen Arten der Lumineszenz gelangt und hat gemeint, die Gesetze, welche man für Thermolumineszenz gefunden hatte, nicht auf die anderen Emissionen anwenden zu dürfen. Da nun viele der spektroskopisch verwertbaren Lumineszenzen, d. h. diejenigen, welche ein diskontinuierliches Spektrum geben, sich als nicht auf Thermolumineszenz beruhend herausstellen, sind einige Forscher in der Trennung so weit gegangen, daß sie der Thermolumineszenz ausschließlich kontinuierliche Spektra zuerkennen wollten, alle diskontinuierlichen aber für Folge anderer Lumineszenz erklärten.

Daß das nicht berechtigt ist, haben zuerst die Untersuchungen Paschens an Kohlensäure für Bandenspektren erwiesen, und ich glaube, daß nach den Resultaten, welche King mit dem elektrischen Ofen erhalten hat, auch die Erzeugung von Linienspektren aller Art durch reine Wärmewirkung nachgewiesen ist, so daß heute kein Zweifel mehr bestehen kann, daß Wärmeenergie ebenso geeignet ist, Spektren zu erzeugen, wie andere Energieformen.

Es finden sich in der Literatur zahlreiche Betrachtungen über die Wirkungen der verschiedenen Energieformen, die mehr oder weniger tief in das Wesen der Vorgänge eindringen; namentlich E. Wiedemann und Liveing und Dewar wären zu nennen. Trotzdem meine ich, daß die folgenden Betrachtungen, wenn sie auch nichts Neues bringen sollten, doch durch größere Schärfe von Nutzen für das Verständnis sein können.

Die Emission der diskontinuierlichen Spektra geschieht von den kleinsten Teilchen der ponderablen Materie, seien es Moleküle oder Atome, was dadurch bewiesen wird, daß die Spektra eben für die spezielle Materie charakteristisch sind. Während man früher sagte,

daß noch kleinere Teilchen im Molekel oder Atom Schwingungen ausführen, welche die Lichtwellen erregen, hat die Entdeckung des Zeeman-Phänomens die Natur dieser kleineren Teilchen präzisiert; wir wissen jetzt, wenigstens für die Linienspektren, daß es Elektronen sind, die auf oder in dem Atom schwingen, und deren Schwingungszahlen durch die Bindung von seiten des speziellen Atoms bestimmt werden.

Soviel ist klar und längst anerkannt, daß von den beiden Energieformen, die wir jedem nicht auf dem absoluten Nullpunkt befindlichen Molekel zuschreiben, der inneren Energie und der translatorischen oder Wärmeenergie, nur die erstere die charakteristische Emission bedingt. Der Wärmeinhalt eines Körpers, gemessen durch seine Temperatur, hat also direkt mit der Emission gar nichts zu tun; nur dadurch, daß bei den Zusammenstößen der Molekeln ein Teil der translatorischen Energie sich in innere Energie umwandelt, kommt eine Abhängigkeit der Emission von der Temperatur zustande.

Nach einem Satz von Clausius wächst die innere Energie immer proportional der translatorischen, wenn Energie als Wärme zugeführt wird. Wir können dann die Wärmeenergie auch als Maß für die innere Energie benutzen, und nur in diesem Sinne hat die Temperatur etwas mit der Emission zu tun. Bei den anderen Arten der Lumineszenz hat dieser Satz keine Gültigkeit mehr, beide Energieformen sind bis zu einem gewissen Grade unabhängig voneinander und darin liegt der Hauptunterschied der beiden Arten von Lumineszenz. Während wir bei Thermolumineszenz die nötige Energie als translatorische zuführen, und ein bestimmter Teil derselben automatisch in innere Energie umgewandelt wird, wird bei Chemilumineszenz, Elektrolumineszenz usw. direkt auf das einzelne Molekel eingewirkt, dessen innere Energie (und Strahlung) gesteigert, und nur ein kleiner Teil derselben braucht sich in genügend kurzer Zeit in translatorische umzuwandeln; wir haben Lichtemission ohne notwendige erhebliche Temperaturerhöhung.

In dem letzteren Falle kann man von Temperatur im eigentlichen Sinne des Wortes nicht sprechen, da dies ein Begriff ist, der sich auf ein endliches Volumen bezieht, während wir hier das einzelne Molekel zu betrachten haben. Da es aber auch bei der Thermolumineszenz nicht eigentlich auf die Temperatur ankommt, sondern auf das Quantum innerer Energie pro Molekel, so kann man in erweitertem Sinne die innere Energie als Maß der Tem-

peratur nehmen. Wir würden dann unter Temperatur eines leuchtenden Teilchens die Temperatur zu verstehen haben, welche es haben müßte, um bei reiner Thermolumineszenz die gleiche Menge innerer Energie zu besitzen. — In ähnlichem Sinne hat schon z. B. Piazzi Smyth von elektrischer Temperatur gesprochen.

Die Natur des emittierten Spektrums wird ausschließlich von der Quantität der inneren Energie abhängen. Mit ihrer Zunahme wird die Amplitude der Elektronenschwingungen wachsen, es können aber auch Dissoziationen eintreten, sei es, daß Elektronen abgeschleudert werden, sei es, daß das Molekel in Teile ponderabler Substanz oder in Ionen zerfällt. Die entstehenden Schwingungen können aber offenbar nur von dem Bau des Emissionszentrums abhängen, nicht von der Art, wie die Energie ihm zugeführt wurde; ein Linien- oder Bandenspektrum muß im wesentlichen das gleiche sein, ob es durch Wärme oder durch elektrische Entladungen erzeugt ist. Wenn wir trotzdem nicht jedes beliebige Spektrum auf jede Art erzeugen können, so liegt das daran, daß wir nicht auf jede Art die passende Menge von Energie zuführen können. Namentlich bei der Wärmeenergie sind wir durch die relativ niedrige Temperatur unserer Flammen beschränkt. Diejenigen Elemente, die schon in Flammen ihre Linienspektra zeigen, sind solche, die kleine Energiemengen bedürfen; reichen diese nicht aus, so müssen wir zur höheren Temperatur des elektrischen Ofens oder Bogens oder gar zur gewaltig zu steigernden Energiezufuhr bei den elektrischen Entladungen greifen.

Bei dieser Betrachtungsweise verschwindet der Unterschied zwischen den verschiedenen Arten der Lumineszenz, wir können erwarten, daß die gleichen Gesetze für alle gelten. Namentlich kann das Kirchhoffsche Gesetz von der Proportionalität zwischen Emission und Absorption, und die Gesetze der Strahlung als Funktion der Temperatur auch für die elektrisch erregten Gase gelten. Das haben denn auch die Erfahrungen der letzten Jahre immer mehr bestätigt: Die Umkehrungserscheinungen, schon längst für Flammen und Bogen bekannt, sind auch bei elektrisch leuchtenden Gasen nachgewiesen, ebenso die Tatsache, daß mit gesteigerter Erregung das Energiemaximum nach kürzeren Wellen rückt, oder anders ausgedrückt, daß die Intensität der kurzwelligen Linien rascher wächst, als die der langwelligen.

Freilich muß das letztere Gesetz in richtiger Weise geprüft werden. In einem festen Körper haben wir lauter Teilchen gleicher

Art, in einem leuchtenden Gase aber nicht. Schon die Kompliziertheit der Linienspektren hat frühe die Annahme nahe gelegt, daß wir im allgemeinen ein Gemisch vieler verschieden gebauter Emissionszentren vor uns haben. Evident bewiesen wird es durch den Zeeman-Effekt, der durch die verschiedenartige Zerlegung der Linien ihren verschiedenen Ursprung beweist.

Mit veränderter Energiezufuhr wird die Zahl einer Art Emissionszentren zunehmen, anderer abnehmen. Wir dürfen in diesem Falle offenbar nur die Linien vergleichen, die von den Teilchen gleicher Art ausgesandt werden. Welche Linien das sind, ist klar: Linien einer Serie, welche durch gleichen Zeeman-Effekt gleichen Ursprung zeigen. Wir dürfen nun nicht erwarten, daß mit gesteigerter Energie alle Linien einer Serie zunehmen, und zwar die kurzwelligen mehr, als die langwelligen; denn mit gesteigerter Temperatur kann die Zahl der Teilchen, welche diese Serie emittieren, durch Dissoziation vermindert werden, und diese Verminderung kann die größere Amplitude mehr als kompensieren. Wir dürfen vielmehr nur folgendes erwarten: Wenn wir uns im Spektrum an der Stelle jeder Linie der Serie eine Ordinate gezeichnet denken, deren Höhe proportional der Intensität der betreffenden Linie ist, und wenn wir durch die Endpunkte dieser Ordinaten eine Kurve legen, so muß die Kurve die Gestalt der Energiekurve eines schwarzen Körpers haben, und ihr Maximum muß mit gesteigerter Energiezufuhr nach kürzeren Wellen rücken. Die Kurve kann dabei aber im ganzen an Höhe wachsen, unverändert bleiben oder sinken. Nur wenn ein Element nur eine einzige Art von Emissionszentren besäße, nur eine einzige Linienserie emittierte, könnten wir das Strahlungsgesetz voll quantitativ bestätigt finden. Aber ein solcher Körper existiert nicht, selbst für Wasserstoff müssen wir mindestens acht verschiedene Emissionszentren als möglich annehmen.[1])

Schlüsse, wie sie kürzlich Nutting und Tugman für He und

[1]) Nämlich je eines für die erste und zweite (ζ-Puppis) Nebenserie des ersten Wasserstoffspektrums; zwei für das zweite Wasserstoffspektrum, da dessen Linien teils Zeeman-Effekt zeigen, teils nicht; zwei für die beiden von Schumann gefundenen Linienspektren; zwei für die von Goldstein, Himstedt und v. Dechend gefundenen Banden. Wahrscheinlich aber wird man die Anzahl der möglichen Emissionsrenten mindestens verdoppeln müssen, da die linienreichen Spektren von Schumann und das zweite Wasserstoffspektrum sicher mehrere Zentren beanspruchen, auch die Hauptserie des ersten Spektrums wohl vorhanden ist, und Paschen neuerdings weitere Serien gefunden hat.

früher z. B. Vaillant für Hg gezogen haben, sind daher völlig falsch, die Beobachtungen besagen gar nichts; sie nehmen zwei beliebige Linien, die nicht zu einer Serie gehören, und schließen aus dem relativen Intensitätszuwachs, daß bei Gasen die langwelligen Linien schneller wachsen, als die kurzwelligen. Das ist aber nur ein Zeichen dafür, daß die Anzahl der beiden Emissionszentren sich geändert hat.

Es kann sich bei derartigen Versuchen im wesentlichen nur darum handeln, Linien oder Banden derselben Serie zu vergleichen und zu untersuchen, ob die hindurch zu legenden Energiekurven sich nach Violett verschieben. Von ganz besonderem Interesse scheint mir dabei die Untersuchung, ob die Kurven gleichzeitig steigen oder sinken; da man nach dem Strahlungsgesetz die Höhe der Maximalordinate berechnen kann, unter der Annahme, daß die Zahl der emittierenden Teilchen unverändert bleibt, wird nämlich die Abweichung von dieser berechneten Höhe ein Maß für die Dissoziation ergeben, man wird diese als Funktion der Erregung ermitteln können. Ich meine, daß solche Untersuchungen uns einen guten Schritt weiter im Verständnis der Spektra bringen werden und in der Einsicht in molekulare Vorgänge.

Dagegen scheinen mir Messungen über die Änderungen der Intensität einer einzelnen Linie mit Druck und Entladungsart weniger nützlich, die Resultate sind zu individuell und schwer zu deuten. In der Tat haben sich auch widersprechende Resultate herausgestellt. Es können offenbar sehr verschiedenartige komplizierte Kurven entstehen, wenn man die Intensität einer Linie als Funktion der Energiezufuhr darstellt. Nehmen wir an, die Kurve wachse zunächst wegen Zunahme der Amplitude. Dies Wachsen kann sehr verschieden schnell geschehen, je nachdem gleichzeitig die Zahl der betreffenden Emissionszentren konstant bleibt (dann gilt das Strahlungsgesetz), abnimmt oder zunimmt. Kommt ein Punkt, wo die Dissoziation stark einsetzt, so kann die Kurve horizontal werden oder sinken; es ist aber denkbar, daß später die Kurve wieder zu steigen beginnt, wenn die Amplitude schneller wächst, als die Dissoziation. — Es scheint auf diese Weise möglich, daß innerhalb gewisser Grenzen der Energiezufuhr das Strahlungsgesetz bestätigt gefunden wird, innerhalb anderer nicht; da die Energie im Geißlerrohr vom Druck bedingt ist, und ebenso die Dissoziation, scheint es auch möglich, daß bei gewissen Drucken das Strahlungsgesetz gilt, bei anderen nicht.

Über die Gründe dieses komplizierten Verhaltens kann man aber durch Messungen an einer oder einzelnen nicht zusammengehörigen Linien keinen Aufschluß erhalten, während die Messungen an einer Serie eindeutige Resultate liefern; sie sollten also, wo es irgend geht, allein ausgeführt werden.

Bonn, Januar 1910.

(Eingegangen am 4. Januar 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Wissen und Können. Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Weinstein. Verlag von J. A. Barth in Leipzig.

Die für Fachmänner und Laien bestimmte Sammlung soll das Gesamtgebiet der Naturwissenschaft und der mit dieser zusammenhängenden Technik umfassen. Von den bisher erschienenen Bänden werden die Leser unserer Zeitschrift folgende besonders interessieren:

Bd. 4. Die Radiotelegraphie von O. Nairz. 271 S. mit 154 Abb. M. 5.—.

Aus der großen Fülle der über den vorliegenden Gegenstand erschienenen Literatur hat der Verf. das herausgesucht und zusammenfassend dargestellt, was tatsächlich praktisch erprobt ist. Die physikalischen Grundlagen sind so elementar und ausführlich entwickelt, daß jedermann sich leicht über das Wesen und die Leistungen der Funkentelegraphie orientieren kann. Die mathematischen Begründungen und Zahlenbeispiele machen das Buch ferner zu einem geeigneten Studienwerk für Offiziere, Post- und sonstige Beamte, die beruflich mit der Radiotelegraphie zu tun haben. Daß auch die Radiotelephonie Berücksichtigung findet, sei noch besonders hervorgehoben.

Bd. 11. Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen von Chr. Ries. 256 S. mit 62 Abb. M. 5.—.

Wie der Titel schon erkennen läßt, behandelt diese Monographie ein Gebiet der Physik, das im Vordergrunde des allgemeinen Interesses steht: Die lichtelektrischen Phänomene (Hertz-, Hallwachs-, Becquerel-Effekt, Leitfähigkeitsänderungen) und die magnetooptischen Erscheinungen (Faraday-, Kerr-, Zeeman-Effekt). Eine derartige Gesamtdarstellung der elektrischen und magnetischen Wirkungen des Lichtes in leichtverständlicher Form hat bisher gefehlt, und man wird dem Verf. Dank dafür wissen, daß er diese Lücke ausgefüllt und mit großer Sorgfalt alles Material zusammengetragen und gesichtet hat. Die Ausführungen legen ein beredtes Zeugnis dafür ab, wie außerordentlich fruchtbar sich die Erweiterung der elektromagnetischen Lichttheorie durch die Elektronenlehre erwiesen hat. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 5.

Über die Bildung fester Oberflächen auf kolloidalen Flüssigkeiten und das lichtelektrische Verhalten derselben.

Von

Franz Plogmeier.

Mit 4 Figuren.

1. Einleitung.

Während man bei den lichtelektrischen Versuchen an Metallplatten sehr bald erkannte, daß die Oberflächenbeschaffenheit derselben von großem Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit ist, wurde bei wässerigen Lösungen ein ähnliches Verhalten zunächst nicht beobachtet.[1])

Erst Herr Rohde[2]) wies im Jahre 1906 nach, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit wässeriger Lösungen von Fuchsin und Methylviolett sehr vom Alter der Oberfläche abhängig ist. Sie wächst, mit einem geringen Werte bei einer frischen Oberfläche beginnend, zu einem konstanten Grenzwerte an.

Im Gegensatz also zu den bei festen Stoffen oft beobachteten Ermüdungserscheinungen, d. h. dem Nachlassen der Empfindlichkeit mit dem Alter der Oberfläche nimmt bei diesen Lösungen die Empfindlichkeit mit der Zeit zu. Der Grund hierfür liegt, wie Herr Rohde zeigte, darin, daß sich mit der Zeit eine feste Schicht an der Oberfläche der Lösung ausbildet, die nach den Versuchen des Herrn Rohde aus reinem Farbstoff, Fuchsin resp. Methylviolett, besteht.

Das Auftreten ähnlicher fester Oberflächenschichten war bereits seit langem beim Quecksilber bekannt. Poggendorff[3]) machte nämlich die Beobachtung, daß bei der elektromagnetischen Rotation des Quecksilbers eine frische Oberfläche zunächst an der Rotation teilnimmt. „Je nach Umständen 5, 10 oder 15 Minuten bleibt alles ungeändert in diesem Zustand. Nach und nach verlangsamt sich aber die Geschwindigkeit. Die Teilchen rotieren nicht mehr getrennt, sondern zusammenhängend, wie wenn die Oberfläche des Quecksilbers eine starre Scheibe bildete. Immer träger wird die

Rotation dieser Scheibe und am Ende hört sie ganz auf." Aus einer Reihe von Versuchen schließt Poggendorff, daß „eine sehr dünne für das Auge nicht wahrnehmbare Oxyd- oder Oxydulschicht die Ursache der relativen Unbeweglichkeit der Oberfläche ist".

Mit der Oberflächenfestigkeit bei Flüssigkeiten hat sich dann noch eingehender Herr K. Schütt[4]) beschäftigt. Um eine Erklärung Plateaus zu prüfen, wonach die Fähigkeit einer Flüssigkeit, dauerhafte Lamellen zu bilden, darauf beruht, daß sich die Lamellen mit einer zähen Schicht überkleiden, studierte er den Einfluß von Flüssigkeitsoberflächen auf die Oszillation einer Kreisscheibe. „Eine Oberflächenfestigkeit im Sinne Plateaus wurde nicht gefunden. Es ergab sich jedoch, daß eine Reihe von Flüssigkeiten sich mit einer festen Haut bekleidet, die Scherungsfestigkeit zeigt." Herr Schütt hat sie außer auf Quecksilber und Zinkamalgamen auf wässeriger Glyzerinseifenlösung und wässerigen Lösungen von Ferriazetat, Albumin und Saponin beobachtet. Den Grund für die Ausbildung der festen Haut sieht Herr Schütt in einer Einwirkung der Luft. Welcher Art diese Einwirkung sei, wird nicht näher angegeben.

Wie bereits erwähnt, hat später Herr Rohde eine Oberflächenfestigkeit bei wässerigen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett nachgewiesen, und zwar in ähnlicher Weise wie Herr Schütt. Das Ergebnis seiner hierauf bezüglichen Untersuchungen ist in der Hauptsache folgendes: Die Festigkeit der Schicht auf den genannten beiden Lösungen, d. h. ihre Dicke wächst von dem Werte 0 bei einer frischen Oberfläche mit dem Altern bis zu einem konstanten Grenzwerte an. Die Geschwindigkeit, mit der das Anwachsen erfolgt, und der Grenzwert sind abhängig von der Konzentration, und zwar steigen beide mit der Konzentration. Im Gegensatz zu Poggendorff und Schütt kommt Rohde zu dem Ergebnis, daß „der Vorgang der Schichtbildung bedingt ist durch ein Zusammenwirken von Lösungsmittel und gelöster Substanz". Über den Einfluß der Luft sagen seine Versuche nichts aus.

Durch den Nachweis des Herrn Rohde, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei wässerigen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett an die Ausbildung der festen Oberflächenschicht geknüpft und mithin vom Alter der Oberfläche in hohem Maße abhängig ist, verlieren alle vorhergehenden Messungen über den Hallwachseffekt bei wässerigen Lösungen ihren Wert, da ja bei ihnen auf die Oberflächenbeschaffenheit keine Rücksicht genommen ist.

Auch deshalb erscheinen sie nicht ganz einwandsfrei, weil die Reinheit und die Zusammensetzung der untersuchten Präparate, die je nach der Bezugsquelle eine andere ist, nicht genügend berücksichtigt ist.

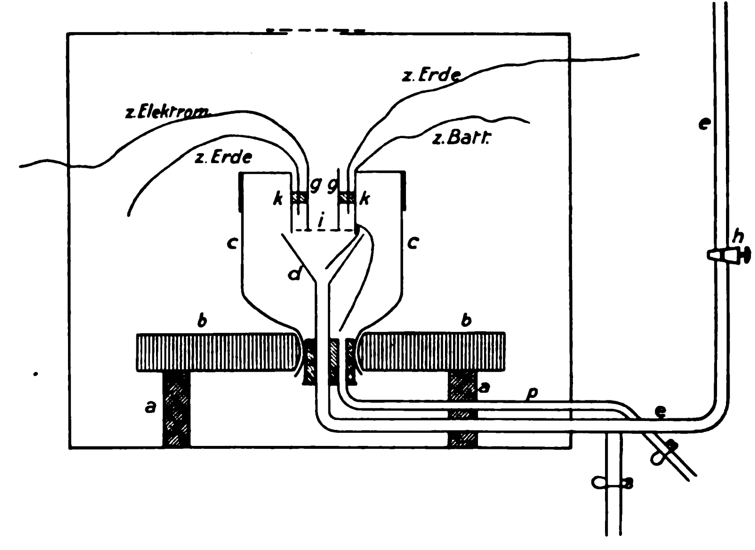
Deshalb habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor G. C. Schmidt es unternommen, unter Berücksichtigung des Alterns und der Bezugsquelle der gelösten Substanzen das lichtelektrische Verhalten wässeriger Lösungen zu untersuchen, und die Ursache des Alterns, d. h. der Schichtbildung an der Oberfläche, zu verfolgen.

2. Versuchsanordnung.

Zunächst wurden die lichtelektrischen Untersuchungen, die Herr Rohde an wässerigen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett anstellte, wiederholt und auf andere Farbstoffe ausgedehnt und zugleich geprüft, ob ein Einfluß der Bezugsquelle zu konstatieren war.

Die hierzu benutzte Versuchsanordnung war mit kleinen Änderungen dieselbe, die Herr Rohde verwendete. In einem mit Stanniol belegten Kasten, dessen Belag zum Schutz des Innern gegen elektrostatische Einflüsse geerdet war, ruhte auf drei Siegellacksäulen *a* (Figur 1) von ca. 10 cm Länge ein Brett *b*. Eine weithalsige Flasche *c*, deren Boden abgesprengt war, wurde in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit ihrem Halse in einer Durchbohrung des Brettes befestigt. Sie war verschlossen mit einem Kork. Ein Trichter *d* von 6 cm lichter Weite, an dessen Rand 4 Ausflußlippen angebogen waren, führte durch den Kork und stand mittels eines Zuleitungsrohres *e* mit einer isoliert aufgestellten Mariotteschen Flasche in Verbindung, in der sich die zu untersuchende Lösung befand. Durch Umlegen eines Hahnes *h* im Zuleitungsrohre konnte man die Lösung im Trichter aufsteigen lassen resp. den Zufluß unterbrechen. Solange das Zuleitungsrohr nicht vollständig mit der Flüssigkeit gefüllt war, stiegen im Trichter Luftblasen auf, die zu Störungen Anlaß gaben. Ein seitlicher Ansatz am Zuleitungsrohre, der mit Gummi und Quetschhahn verschlossen war, gestattete, die Lösung solange wieder abfließen zu lassen, bis keine Luftblasen im Zuleitungsrohre mehr vorhanden waren. Die in der abgesprengten Flasche stehende Lösung konnte durch ein Ausflußrohr *p* abgelassen werden. Ein feinmaschiges Drahtnetz *i* aus oxydiertem Eisendraht diente zum Auffangen der negativen Elektrizität. Es war folgendermaßen angebracht: Ein Zylinder *k* aus oxydiertem

Eisenblech ruhte mittels dreier Träger aus Eisendraht auf dem Rande der abgesprengten Flasche. Die Träger waren so gestellt, daß eine Verschiebung des Zylinders unmöglich war. An diesen war eine Spannung von —360 Volt gelegt. Mit Hilfe zweier $1^1/_2$ cm langer Siegellackstücke trug er 2 Eisendrähte *g*, an die das Netzchen *i* angelötet war. Zwischen Zylinder und Eisendraht war je ein Stück Eisenblech in den Siegellack eingelassen; diese waren geerdet und verhinderten somit ein Hinüberkriechen der Ladung vom Zylinder zum Netzchen. Die Entfernung des Netzes von der



Figur 1.

Oberfläche der Lösung betrug 0,5 cm. Vom Zylinder reichte je ein Platindraht in den Trichter und in die abgesprengte Flasche.

Das Eisendrahtnetz stand mit dem einen Quadrantenpaare eines Dolezalekschen Elektrometers in Verbindung. Das andere Quadrantenpaar war geerdet. An der Nadel lag eine Spannung von 80 Volt. Die Empfindlichkeit betrug 87 Skalenteile pro Volt. Der Verbindungsdraht zwischen dem Netzchen und dem einen Quadrantenpaare befand sich in einem mit Paraffin ausgegossenen Bergmannrohre, das zur Erde abgeleitet war. Das Elektrometer stand in einem Holzkasten, der einen geerdeten Stanniolüberzug trug. Als Lichtquelle wurde der Induktionsfunken zwischen Kadmiumelektroden benutzt.[5]) Der Funkenstrecke war eine Leydener Flasche parallel geschaltet. Sie wurde gespeist durch ein größeres Induktorium mit

Platinunterbrecher. Die Belichtung erfolgte durch eine kreisrunde Öffnung im Deckel des Kastens, die mit einem Drahtnetz überzogen war. Der Abstand der Funkenstrecke von der Oberfläche der Lösung betrug bei empfindlicheren Oberflächen 26, bei weniger empfindlichen 19 cm. Das Verhältnis der Wirkung in diesen beiden Abständen wurde, wie später dargelegt werden soll, experimentell als 1 : 5,8 ermittelt.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die zu untersuchende Lösung in die Mariottesche Flasche gefüllt war, wurde der Hahn *h* geöffnet. Die Lösung strömte durch das Zuflußrohr in den Trichter. Durch den Seitenansatz ließ ich sie solange wieder ausfließen, als noch Luftblasen im Zuleitungsrohre vorhanden waren. Dann wurde der Quetschhahn geschlossen. Die Lösung stieg nun im Trichter auf und floß unter mäßiger Wallung der Oberfläche aus den 4 Ausflußlippen ab. Die Ausflußlippen verhinderten ein Herunterfließen der Lösung an der Außenseite des Trichters und mithin ein Nachhebern derselben nach der Unterbrechung des Zuflusses, was eine Änderung der Entfernung zwischen Oberfläche und Auffangenetzchen und mithin auch eine Änderung des elektrischen Feldes zur Folge gehabt hätte. Wurde nun der Hahn *h* geschlossen, so hatte man eine frische Oberfläche auf der Lösung im Trichter. Ihr Alter ist von diesem Momente an gerechnet.

Ungefähr 10 Sekunden bevor eine Messung stattfinden sollte, wurde ein Kontakt, der das Netzchen und das mit ihm verbundene Quadrantenpaar erdete, mittels Schnurübertragung unterbrochen. Blieb nun das Elektrometer in Ruhe, so setzte ich das Induktorium in Tätigkeit und begann einige Sekunden hierauf die Beobachtung. Ich verfuhr in dieser Weise, weil das Induktorium anfangs unregelmäßig arbeitete und das Elektrometer sofort nach dem Aufheben des Erdkontaktes öfter kleine Schwankungen zeigte. Nach einigen Sekunden war der Gang des Induktoriums regelmäßig geworden und die Schwankungen des Elektrometers waren verschwunden. Nun beobachtete ich die Wanderung der Skala während einer bestimmten Anzahl von Sekunden. Im allgemeinen waren es 30. In einigen sehr wenigen Fällen betrug die Beobachtungsdauer nur 15 Sekunden, weil die Skala sonst aus dem Gesichtsfelde verschwand. Bei geringer Empfindlichkeit der Oberfläche betrug sie 60 Sekunden. Der Ausschlag wurde stets auf 30 Sekunden Belichtungsdauer umgerechnet. Die Bestimmung der Zeit geschah mit einem Nomometer.

In dieser Weise wurde die Messung von Zeit zu Zeit wiederholt und so die Änderung der Empfindlichkeit mit dem Altern der Oberfläche festgestellt. Von der gemessenen Empfindlichkeit habe ich immer den Ausschlag subtrahiert, den ich bei einer gleichen Messung an destilliertem Wasser erhielt. Er betrug höchstens 5—6 Skalenteile.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten immer das Mittel aus gleichen Versuchsreihen.

Nach Beendigung der Untersuchung einer Lösung wurde der Apparat durch Öffnen des Hahnes *h* und der Quetschhähne entleert und vor der Füllung mit einer neuen Lösung sorgfältig gereinigt.

Die von mir ausgeführten Messungen haben nur qualitativen Wert. In gleichen Versuchsreihen, die mit derselben Lösung und unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, wichen die gleichem Alter der Oberfläche entsprechenden Werte oft beträchtlich voneinander ab. Für jede Reihe aber lagen die gemessenen Werte gewöhnlich nahe an einer regelmäßigen Kurve. Die Abweichung in parallelen Versuchsreihen betrug öfter bis 15 %.

Fehler bei der Ablesung des Ausschlages, und Schwankungen in der Empfindlichkeit des Elektrometers, die von Zeit zu Zeit kontrolliert wurde, sind ebensowenig die Ursache dieser Abweichungen wie Fehler in der Belichtungsdauer. Diese Bestimmungen konnten nämlich sehr bequem bis auf 2 % genau ausgeführt werden.

Erheblichere Fehler stellten sich durch eine nicht ganz zu beseitigende Inkonstanz der Lichtquelle ein. Die Primärstromstärke wurde zwar immer auf denselben Wert reguliert, man hörte aber trotzdem, daß der Gang des Induktoriums nicht immer gleichmäßig war. Dazu kam, daß der zwischen den Kadmiumelektroden übergehende Funke Metall zerstäubte, und somit die Weite der Funkenstrecke sich stets änderte. Außerdem bedeckten sie sich sehr bald unter der Einwirkung des Funkens mit einer Schicht von CdO. Um hieraus entspringende Änderungen in der Lichtstärke möglichst zu beseitigen, wurden die Elektroden vor jeder Untersuchungsreihe abgeschmirgelt, und ihre Entfernung mit einer Mikrometerschraube von neuem eingestellt.

Eine weitere Fehlerquelle sehe ich darin, daß der Abstand von Oberfläche und Auffangenetzchen nicht immer absolut gleich war. Die gleiche Lage des Netzchens war zwar durch die Art der Aufhängung des Zylinders gesichert. Dagegen ist kaum anzunehmen, daß sich die Flüssigkeitsoberfläche im Trichter immer genau in

derselben Höhe einstellte; vielmehr ist wahrscheinlich, daß von der beim Zufließen der Lösung sich bildenden Kuppe nach dem Abstellen des Zuflusses trotz der Ausflußlippen das eine Mal etwas mehr abfließt als das andere Mal. Das hat die erwähnte Änderung des Abstandes von Oberfläche und Netzchen zur Folge.

Außerdem ist die Versuchsanordnung deshalb nicht einwandsfrei, weil sie nicht gestattete, die Temperatur und den Feuchtigkeitsgehalt im Innern konstant zu halten. Diese beiden Faktoren sind aber von besonderer Wichtigkeit, da, wie später gezeigt werden soll, die Verdunstung bei der Bildung der Haut eine große Rolle spielt.

Trotzdem habe ich von einer Änderung des Apparates abgesehen, da die Ausbildung der festen Oberflächenschicht und die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht immer parallel gehen und ferner verschiedene Präparate verschiedene Werte gaben.

3. Messungen an Anilinfarbstoffen.

Im folgenden teile ich eine Reihe von Messungen mit, die ich an Anilinfarbstoffen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt habe. Ich stellte immer zunächst eine konzentrierte Standlösung her, indem ich eine abgewogene Menge Farbstoff in einem Liter destillierten Wassers löste. Verdünntere Lösungen bereitete ich, indem ich eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter der Standlösung mit destilliertem Wasser zu einem Liter auffüllte.

Zuerst wiederholte ich die Versuche Rohdes an wässerigen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett mit dem Unterschiede, daß von jedem der beiden Farbstoffe zwei verschiedene Präparate zur Untersuchung gelangten. Das eine war bezogen von Merck, das andere von Kahlbaum.

Fuchsin von Merck.

Die Standlösung enthielt 1,55 g des Farbstoffes im Liter. Außer der Standlösung gelangten Lösungen zur Untersuchung, deren Konzentration $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{20}$ der Konzentration der Standlösung betrug. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Am Kopfe der Kolonnen stehen die Angaben über die Konzentration der Lösung, auf die sich die Angabe des in 30 Sekunden erfolgenden Ausschlages in den Kolonnen bezieht. Vor den Reihen ist das Alter der Oberfläche angegeben. Der Abstand der Funkenstrecke betrug 19 cm.

Tabelle 1.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung.			
Minuten	1	1/2	1/5	1/20
1/2	11	7	1	0
3	15	10	2	—
5	19	14	4	2
7	27	18	—	—
15	55	30	—	5
30	113	56	19	6
45	183	99	29	8
60	229	149	37	10
75	232	190	49	—
90	—	230	58	16
150	—	—	—	28
180	—	—	146	—
240	—	—	221	—
310	—	—	234	—
330	—	—	—	73
550	—	—	—	152
580	—	—	—	250

Fuchsin von Kahlbaum.

Die Standlösung enthielt wie beim Präparate von Merck 1,55 g Farbstoff im Liter. Die Konzentration der verdünnteren Lösungen

Tabelle 2.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung		
	1	1/2	1/5
1 Min.	3	0	0
15 „	7	—	—
30 „	15	6	2
45 „	24	18	—
60 „	36	23	7
90 „	68	33	13
120 „	91	—	—
150 „	—	64	23
210 „	—	95	—
300 „	—	—	40
340 „	183	—	—
400 „	178	—	—
16 Std.	—	178	—
23 „	—	—	150

war $^1/_2$ und $^1/_5$ von der der Standlösung. Die Untersuchung einer noch verdünnteren Lösung wurde unterlassen wegen des sehr langsam erfolgenden Ansteigens der Empfindlichkeit. Der Abstand der

Funkenstrecke betrug 19 cm. Die Tabelle 2 enthält das Ergebnis der Messungen.

Methylviolett.

Beim Methylviolett kamen ebenso wie beim Fuchsin von den beiden Präparaten Lösungen gleicher Konzentration zur Unter-

Tabelle 3.
Präparat von Merck.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung.				
Minuten	1	6/10	3/10	1/10	1/20
1/2	276	288	78	18	0
3	660	630	174	42	3
5	798	800	252	50	11
15	942	918	588	150	54
30	972	966	744	—	162
45	969	974	—	700	270
60	—	—	—	852	366
75	—	—	—	—	510
180	—	—	—	—	900

Tabelle 4.
Präparat von Kahlbaum.

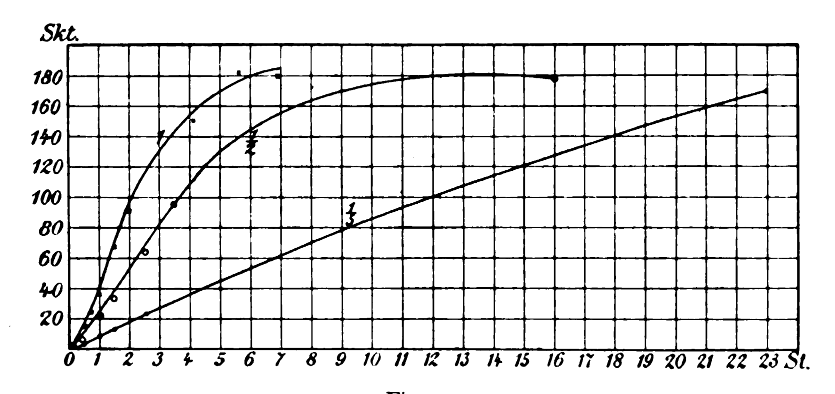
Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung			
	1	6/10	3/10	1/10
1/2 Min.	16	15	15	13
3 "	25	18	17	—
5 "	33	20	21	14
15 "	59	27	34	23
30 "	93	38	38	27
45 "	123	46	39	30
60 "	141	55	49	36
75 "	—	59	56	40
8 Std.	148	—	—	—
10 "	—	138	—	—

suchung. Die Standlösung enthielt in beiden Fällen 0,53 g Farbstoff im Liter. Die Konzentration der übrigen Lösungen ist aus den Tabellen ersichtlich.

Bei den Lösungen des Präparates von Merck mußte ich die Lichtquelle von der Oberfläche weiter entfernen, weil sonst die Skala in wenigen Sekunden aus dem Gesichtsfelde verschwand (vgl. S. 161). Ich brachte sie in einer Entfernung von 26 cm an. Die

Verringerung der Wirkung stellte ich dadurch fest, daß ich eine alte Oberfläche einer Fuchsinlösung, deren Empfindlichkeit konstant geworden war, einmal aus der Entfernung von 19, das andere Mal von 26 cm belichtete. Es zeigte sich, daß die Wirkung auf den 5,8. Teil gesunken war. In den Tabellen sind die Ausschläge immer auf einen Abstand von 19 cm umgerechnet. Das gleiche gilt von den Figuren.

Die Tabellen 1 bis 4 bestätigen im allgemeinen den Befund des Herrn Rohde. Die Empfindlichkeit wächst nämlich mit dem Altern der Oberfläche anfangs schnell, später langsam und nähert sich einem konstanten Grenzwerte.



Figur 2.
Fuchsin von Kahlbaum.

Die Geschwindigkeit, mit der das Anwachsen erfolgt, ist abhängig von der Konzentration. Sie ist um so größer, je konzentrierter die Lösung ist. Aus den Tabellen und Figur 2, in der der Inhalt der Tabelle 2 graphisch dargestellt ist — als Abszisse ist das Alter der Oberfläche in Stunden als Ordinate der Ausschlag bei 30 Sekunden Belichtungsdauer eingetragen —, läßt sich noch ein weiterer Schluß ziehen, nämlich: der Grenzwert der Empfindlichkeit ist in weiten Grenzen von der Konzentration der Lösung unabhängig. Bei sehr verdünnten Lösungen läßt sich diese Unabhängigkeit mit der verwendeten Versuchsanordnung nicht mehr nachweisen. Die Zeit nämlich, in der der Grenzwert erreicht wird, ist selbstverständlich von der Konzentration abhängig in der Weise, daß sie wächst, wenn die Konzentration abnimmt. Bei der langen Zeit, die aber vergeht, ehe sehr verdünnte Lösungen den Maximalwert der Empfindlichkeit erreicht haben, tritt infolge der Ver-

dunstung eine Änderung des Abstandes von Oberfläche und Auffangenetz ein.

Die Versuche zeigen weiter, daß der lichtelektrische Effekt der Lösungen von der Bezugsquelle der Substanzen, d. h. von ihrer Reinheit und der Zusammensetzung aus verschiedenen Komponenten in hohem Maße abhängig ist. Auffallend ist der Unterschied zwischen den beiden Lösungen von Methylviolett, wie ein Blick auf die Tabellen 3 und 4 lehrt. Die Standlösung des von Merck bezogenen Methylviolettpräparates gab z. B. nach einer halben Minute einen Ausschlag von 276 Skalenteilen die Standlösung des Präparates von Kahlbaum dagegen einen Ausschlag von nur 16 Skalenteilen. Die erste Lösung hatte nach ca. 30 Minuten den Grenzwert mit ungefähr 970 Skalenteilen erreicht, während die zweite Lösung nach 30 Minuten einen Ausschlag von nur 30 Skalenteilen lieferte und erst nach mehreren Stunden den Grenzwert mit ca. 150 Skalenteilen erreichte. Bei den Lösungen von Fuchsin war der Einfluß der Bezugsquelle zwar nicht so groß wie beim Methylviolett, aber doch recht deutlich zu erkennen.

Mit einem an einer späteren Stelle beschriebenen Apparate wurde festgestellt, daß die beiden Präparate von Methylviolett im festen gepulverten Zustande die gleiche lichtelektrische Empfindlichkeit zeigen. Da nun aber der Grenzwert, dem die Empfindlichkeit der Lösungen sich nähert, für die beiden Präparate so sehr verschieden ist, so muß entweder der physikalische Zustand der beiden Oberflächen z. B. ihre Rauhigkeit sehr verschieden sein, oder die feste Schicht an der Oberfläche hat nicht dieselbe stoffliche Zusammensetzung wie der ursprüngliche Farbstoff, er besteht z. B. nur aus einer oder einigen Komponenten desselben. Für die erste Möglichkeit, daß nämlich die physikalische Beschaffenheit der Oberflächenschichten sehr verschieden ist, sieht man ohne weiteres keinen Grund ein. Es scheint mir daher wahrscheinlich, daß die zweite Annahme die zutreffende ist. Wünschenswert wäre es, um die Frage zu entscheiden, die Versuche mit chemisch reinen und homogenen Stoffen zu wiederholen.

Ich habe die Versuche dann auf einige andere Farbtsoffe ausgedehnt (Tabelle 5—9).

Die untersuchten Farbstofflösungen zeigen alle dasselbe Verhalten wie die Lösungen von Fuchsin und Methylviolett. Die Empfindlichkeit einer frischen Oberfläche ist klein. wenn nicht gleich 0. Sie wächst bis zu einem konstanten Grenz-

Tabelle 5.
Hofmannsviolett von Merck. Die Standlösung enthielt 0,53 g Farbstoff im Liter.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung			
Minuten	1	6/10	3/10	1/10
1/2	384	132	48	3
3	564	276	102	5
5	672	504	142	24
15	774	714	432	84
30	822	—	594	270
45	852	810	624	480
60	864	846	666	624

Tabelle 6.
Hofmannsviolett von Kahlbaum. Die Standlösung enthielt 0,53 g im Liter.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung			
Minuten	1	6/10	3/10	1/10
1/2	186	78	6	0
3	390	126	11	—
5	672	204	33	—
15	1275	618	84	14
30	1389	792	186	66
45	1458	936	366	138
60	1520	990	534	240
75	—	—	690	330

Tabelle 7.
Eosin von Kahlbaum. Die Standlösung enthielt 13 g Eosin im Liter.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung.			
Minuten	1	1/2	1/10	1/20
1/2	44	19	6	5
3	60	—	—	—
5	79	35	8	—
15	87	61	12	8
30	85	75	19	13
45	84	79	27	—
60	—	—	34	—
120	—	—	—	27
195	—	—	74	—
300	—	—	80	43

werte. Es bestätigt sich auch (Tabelle 7 u. 8), daß der Grenzwert von der Konzentration in weiten Grenzen unabhängig ist. Ein Vergleich der Tabellen 5 und 6 läßt endlich den Einfluß der Bezugsquelle des Farbstoffes deutlich zutage treten.

Tabelle 8.

Rhodamin von Cassella, Frankfurt. Die Standlösung enthielt 1,75 g im Liter.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung			
Minuten	1	$^5/_{10}$	$^2/_{10}$	$^1/_{10}$
$^1/_2$	456	240	186	102
5	690	510	300	144
15	810	840	456	258
30	864	948	702	396
45	882	—	738	486
60	936	912	888	582
90	—	—	930	828
150	912	—	—	930

Tabelle 9.

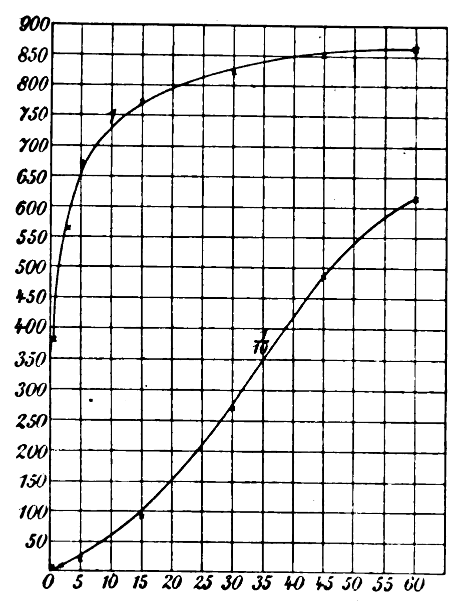
Naphtholgelb von Kahlbaum. Diesen Farbstoff habe ich nur bei einer Konzentration untersucht. Die Lösung enthielt 6,4 g im Liter.

Alter der Oberfläche Minuten	Empfindlichkeit
1	2
5	5
15	18
30	37
45	63
60	82
90	97
120	104

4. Nachweis der Bildung einer festen Haut auf der Oberfläche.

Aus dem Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei allen diesen Farbstofflösungen darf man nach den Versuchen von Rohde an Lösungen von Fuchsin und Methylviolett auf die Ausbildung einer festen Oberflächenschicht bei ihnen allen schließen. In einigen Fällen konnte ich sie mit dem bloßen Auge wahrnehmen. Doch erst bei

verhältnismäßig großer Dicke und nur, wenn die feste Haut eine wesentlich andere Farbe hat als die Lösung, läßt sie sich mit dem Auge erkennen. War dies nicht der Fall, so gelang mir ein Nachweis gewöhnlich nach folgenden beiden Methoden: Man bläst vorsichtig gegen die Oberfläche der Lösung und beobachtet dabei die Bewegung feiner auf ihr liegender Stäubchen. Bei frischen Oberflächen bewegen sie sich frei wie auf Wasser, d. h. es ist keine feste Oberflächenschicht vorhanden; bei älteren Oberflächen bewegen sie sich nur träge oder überhaupt nicht mehr, woraus man auf eine feste Haut schließen kann. Oder zweitens: Man führt



Figur 3.
Hofmannsviolett von Merck.

einen Glasstab um ein kreisförmiges Stück der Oberfläche und beobachtet wieder auf diesem Stücke liegende Stäubchen. Ist eine feste Oberflächenschicht vorhanden, so bleiben die Stäubchen solange in Ruhe, als man den Kreis mit dem Stabe noch nicht geschlossen hat. Ist dies geschehen, so bewegen sie sich, ohne ihren gegenseitigen Abstand zu ändern, um die Achse der ausgeschnittenen Kreisscheibe.

Da ich bei keinem der untersuchten Farbstoffe eine Ausnahme gefunden habe, so ist ziemlich sicher, daß noch viele andere, vielleicht sogar alle Anilinfarbstofflösungen, die Eigenschaft besitzen, mit der

Zeit eine feste Oberflächenschicht auszubilden und eine wachsende lichtelektrische Empfindlichkeit zu zeigen, vorausgesetzt, daß der feste Farbstoff lichtelektrisch empfindlich ist.

5. Diskussion der Kurven.

Aus den mitgeteilten Messungen geht hervor, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit bei den Anilinfarbstoffen mit der Zeit zunimmt. Es erklärt sich dies daraus, daß die wässerigen Lösungen unempfindlich sind; erst wenn sich eine feste Schicht bildet, tritt der Hallwachseffekt auf. Es erhebt sich nun die Frage, ob es nicht möglich ist, das Gesetz oder den mathematischen Ausdruck für die Geschwindigkeit der Ausbildung der Haut und der Zunahme der Empfindlichkeit aufzustellen. Die nächstliegende Annahme wäre wohl die, daß, wie bei den chemischen Reaktionen erster Ordnung, in jedem Moment die Geschwindigkeit, mit der die Empfindlichkeit anwächst, proportional sei der Differenz zwischen ihrem Maximalwerte und der jeweilig vorhandenen Empfindlichkeit, daß die Empfindlichkeit also eine Exponentialfunktion der Zeit sei von der Form

$$A = A_{\max}(1 - e^{-kt}).$$

k müßte dann eine Funktion der Konzentration sein.

Betrachtet man daraufhin die Figur 2 und 3, so sieht man sofort, daß die Kurven im allgemeinen keine Exponentialfunktion der Zeit von der angegebenen Form sind. Namentlich bei geringer Konzentration der Lösungen ist das sehr oft nicht der Fall. Hier erfolgt das Ansteigen der Kurven nicht zur Zeit $t = 0$ am schnellsten (Figur 3), sondern sie verlaufen anfangs etwas flacher, steigen später steiler an und nähern sich dann allmählich einem konstanten Grenzwerte. In den Kurven von Rohde zeigen sich die beschriebenen Ausbuchtungen nicht. Bei meinen Messungen treten sie aber so systematisch auf, daß ich sie nicht auf Messungsfehler zurückführen darf.

Der Grund, weswegen die Kurven bei geringer Konzentration nicht genau dieselbe Form besitzen, wie bei konzentrierten Lösungen scheint mir der folgende zu sein. Wie später bewiesen wird, geht die Ausbildung der Haut und die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht immer parallel; namentlich wenn die Haut noch feucht ist, ist die Empfindlichkeit sehr stark herabgesetzt. Ist die Haut daher noch sehr dünn, so wird sie sich, da die Verdunstung nicht allzu



sehr herabgesetzt ist, mit einer feuchten Schicht umgeben, die erst allmählich verdunstet. Es spielen somit hier zwei Faktoren eine Rolle, nämlich die Ausbildung der Haut und die Feuchtigkeitsschicht, welche sie eventuell umhüllt. Auf die letztere führe ich die Ausbuchtung zurück, welche, wie zu erwarten, bei den verdünnten Lösungen besonders stark auftritt. Möglicherweise erklärt sich die Ausbuchtung auch daher, daß die Farbstoffe aus verschiedenen Komponenten bestehen, die mit verschiedener Geschwindigkeit die Oberflächenschicht bilden und einen verschiedenen Grenzwert besitzen.

6. Einfluß des Gases über der Lösung.

Wie einleitend bemerkt wurde, steht die Auffassung, die Herr Rohde über die Ursache der Schichtbildung hat, im Gegensatz zu der von Poggendorff und Schütt. Er glaubt nämlich im Gegensatz zu diesen beiden Autoren, sie sei nicht auf eine Einwirkung der Luft auf die Lösung zurückzuführen, sondern, „wenn nicht ausschließlich, so doch zu einem nicht geringen Teil in das Innere der Flüssigkeit zu verlegen".

Um eine Entscheidung herbeizuführen, habe ich eine Lösung von Fuchsin und von Eosin in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure untersucht.

Der Apparat wurde hierzu in folgender Weise umgestaltet: Das Brett, in dem der Hals der abgesprengten Flasche befestigt war, wurde durch eine Platte aus Hartparaffin ersetzt. Er ging luftdicht durch sie hindurch. Über das Ganze war eine Kuppel mit einem weiten Hals gestülpt und der Rand derselben erwärmt, so daß er in die Paraffinplatte einsank. Die Kuppel war im Innern mit Stanniol belegt, der Belag geerdet. Der weite Hals der Kuppel war mit einem Kork verschlossen. Ein Zuleitungs- und ein Ableitungsrohr für die Gase ging durch ihn hindurch, außerdem ein Glaszylinder von 3,5 cm lichter Weite, auf den eine Quarzplatte mit Siegellack luftdicht aufgekittet war. Der Kork wurde mit Paraffin gedichtet. Die in das Innere führenden Drähte gingen sämtlich durch die Paraffinplatte hindurch.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Damit besonders beim Wasserstoff die schwerere Luft nicht in den unteren Teilen des Apparates zurückblieb, wurde der Hahn des Gasentbindungsrohres zunächst geschlossen, die Klemme des Seitenansatzes des Zuflußrohres geöffnet und nun ca. 20 Minuten ein mäßiger

Strom des Gases hindurchgeleitet. Dann wurde die Klemme des Seitenansatzes geschlossen, der Hahn des Gasentbindungsrohres geöffnet und das Gas weitere 20 Minuten hindurchgeleitet. Ich durfte nun sicher sein, daß der Apparat nur noch das gewünschte Gas enthielt. Jetzt ließ ich die Lösung in der S. 11 beschriebenen Weise im Trichter aufsteigen und machte von Zeit zu Zeit die Messungen. Die Tabellen 10 und 11 geben die Resultate wieder.

Tabelle 10.

Fuchsin von Merck. Die Lösung enthielt 1,55 g im Liter.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit in		
Minuten	Luft	CO_2	H_2
1	5	2	3
5	20	13	18
15	50	47	71
30	95	130	125
45	—	160	140
60	—	173	147
80	172	—	—
90	171	185	183

Tabelle 11.

Eosin von Kahlbaum. Die Lösung war $\frac{1}{100}$ normal.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit in	
Minuten	Luft	H_2
1	3	2
5	16	13
15	32	29
30	38	—
45	40	30

Die Versuche mit Eosin in CO_2 scheiterten, da sich zwar sofort eine feste Haut ausbildete, die aber im Gegensatz zum festen Eosin lichtelektrisch unempfindlich war. Wahrscheinlich fand eine chemische Umsetzung statt.

Aus diesen Messungen folgt: Die Ausbildung der Haut und das damit zusammenhängende Ansteigen der lichtelektrischen Empfindlichkeit erfolgt in Wasserstoff und Kohlensäure im wesentlichen ebenso wie in Luft. Die Ausbildung der Haut ist also bei den Anilinfarbstoffen nicht zurückzuführen auf einen Oxydationsvorgang oder

eine andere chemische Umsetzung an der Oberfläche;[6]) auch hat sie ihren Grund nicht in einem Absorptionsvorgang des Gases, da das Absorptionsvermögen für die gewählten Gase recht verschieden ist.

7. Einfluß der Verdunstung.

Daß die Verdunstung auf die Schichtbildung von Einfluß ist, hat bereits Herr Rohde bewiesen. Ich kann dies Ergebnis durch folgende Versuche bestätigen: Zwei kleinere Glaskolben füllte ich bis zur Hälfte mit einer mäßig konzentrierten Lösung von Fuchsin, wobei ich dafür sorgte, daß die obere Hälfte der Glaswand von der Lösung nicht benetzt wurde, weil dies die Beobachtung der Oberfläche erschwert hätte. Die eine Flasche verkorkte ich, während ich durch die andere einen mäßigen Strom mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Luft leitete. Auf dieser letzten Lösung hatte sich nach 15 Stunden eine Schicht von beträchtlicher Dicke gebildet. Wenn man sie zerbrach, so schwamm sie in Schollen auf der Lösung wie Eisschollen auf Wasser. Auf der Lösung in der verkorkten Flasche konnte ich selbst nach tagelangem Stehen eine Haut nicht nachweisen. Freilich wurde ihre Beobachtung dadurch erschwert, daß sie durch die Glaswand des Kolbens erfolgen mußte. Es wurde deshalb in Anlehnung an einen Versuch von Rohde die Anordnung geändert: Über eine Glasschale mit verdünnter Fuchsinlösung stülpte ich eine größere Glasschale. Neben der ersten lag stark angefeuchtetes Filtrierpapier. Als ich die große Schale über die kleine stülpte, war die Oberfläche der Lösung noch beweglich. Nach 15 Stunden wurde die große Schale entfernt, und nun ließ sich eine allerdings nur geringe Festigkeit der Oberfläche nachweisen. Es hat hiernach den Anschein, daß auch ohne Verdunstung die Schichtbildung auftritt, allerdings viel langsamer und schwächer.

Nach diesen Versuchen war zu erwarten, daß sich der Einfluß der Verdunstung auch lichtelektrisch werde nachweisen lassen. Ich benutzte hierzu denselben Apparat, der zur Untersuchung des Einflusses der Gase verwendet wurde. Einmal leitete ich zunächst eine Viertelstunde lang einen mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Luftstrom durch den Apparat, ließ dann die Lösung im Trichter aufsteigen und machte von Zeit zu Zeit die Messung wie früher; währenddessen zirkulierte der Luftstrom langsam weiter. Das andere Mal ließ ich zunächst längere Zeit Wasser im Apparate

stehen, ließ es dann abfließen und untersuchte nun die Empfindlichkeit der Lösung wie vorher.

Die Ergebnisse gleicher Versuchsreihen wichen oft beträchtlich voneinander ab. Man konnte auch von vornherein keine gute Übereinstimmung erwarten, da es nicht möglich war, immer eine gleich schnelle Verdunstung herbeizuführen. Immer aber zeigte es sich, wie aus der Tabelle 12 hervorgeht, die das Mittel aus den Messungen an einer Fuchsinlösung enthält, daß der Einfluß der Verdunstung sehr groß ist. Doch auch in feuchter Luft tritt das typische Wachsen der Empfindlichkeit also auch die Ausbildung einer festen Haut ein.

Tabelle 12.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit in	
Minuten	trockener Luft	feuchter Luft
1	35	1
5	78	8
10	138	20
15	245	41
30	328	70

8. Einfluß der Kolloidalnatur.

Wie bereits Herr Hallwachs und andere nachgewiesen, sind alkoholische Lösungen der Anilinfarbstoffe unempfindlich. Ich habe Lösungen von Rhodamin in Alkohol und Alkohol-Wassergemischen auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Das Resultat gibt Tabelle 13 wieder.

Die Lösungen enthielten sämtlich 0,35 g Rhodamin im Liter. Ein Gehalt an Alkohol wirkt also wie eine sehr starke Verdünnung. Alkoholische Lösungen bilden keine Haut aus und sie verhalten sich daher wie wässerige Lösungen mit frischer Oberfläche.

Diese Tatsache legt die Annahme nahe, daß der Charakter der Lösung, auf den bekanntlich das Lösungsmittel großen Einfluß hat, eine Rolle bei der Ausbildung der Haut spielt. Während nämlich nach den Untersuchungen von Kraft[7]) die alkoholischen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett wahre Lösungen sind, sind die wässerigen Lösungen nach Untersuchungen von Raehlmann,[8]) Michaelis[9]) und anderen kolloidal. Auf Grund dieses Unterschiedes zwischen einer alkoholischen und einer wässerigen Lösung der Farbstoffe kann man versucht sein, den Kolloidalzustand der

Lösung, d. h. die abnorme Größe der in ihr enthaltenen gelösten Teilchen als die Ursache oder besser als eine Bedingung für das Zustandekommen einer festen Haut an der Oberfläche anzusehen. Zu gunsten dieser Annahme spricht die Tatsache, daß Herr Schütt eine feste Oberflächenschicht festgestellt hat bei wässerigen Glyzerin-Seifenlösungen und wässerigen Lösungen von Ferriazetat, Albumin und Saponin. Sie alle sind kolloidale Lösungen. Die Ausbildung einer festen Haut auf gekochter Milch, die eine Emulsion ist, ist bekannt. Ferner darf man nach dem S. 169 Gesagten und nach späteren Betrachtungen annehmen, daß nur solche wässerige Lö-

Tabelle 13.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit, wenn im Liter enthalten war an Alkohol in ccm					
Minuten	1000	500	100	50	20	0
1 Min.	0	0	0	0	72	186
5 „	0	0	0.	12	—	300
15 „	0	0	0	42	108	456
30 „	0	0	1	96	204	702
60 „	0	0	6	222	—	·738
90 „	0	0	13	—	—	988
120 „	0	0	—	—	480	930
150 „	—	—	—	600	—	—
18 Std.	—	—	—	—	642	—

sungen fester Körper bei niedrigen Potentialen den Hallwachseffekt zeigen, die an der Oberfläche eine feste Haut ausbilden. Herr Stoletow.[10]) hat ihn gefunden bei Fluoreszin in ammoniakalischer Lösung und bei wässerigen Lösungen von Eosin, Fuchsin und Methylviolett; Herr Hallwachs[11]) bei wässerigen Lösungen von Fuchsin, Zyanin, Jodgrün, Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rotholz und salpetrigsaurem Kalium; Herr G. C. Schmidt[12]) außer bei mehreren schon erwähnten Lösungen bei solchen von Malachitgrün. Von mir wurde er beobachtet bei wässerigen Lösungen von Hofmannsviolett, Rhodamin und Naphtolgelb.[13]) Alle sind Lösungen hochmolekularer Stoffe, die einen höheren oder geringeren Kolloidalcharakter haben, und bilden, nach dem lichtelektrischen Effekte zu schließen, eine feste Oberflächenschicht aus.

Nur die Lösungen von KNO_3 scheinen eine Ausnahme zu bilden. Nach einer Angabe des Herrn Hallwachs[14]) fand er nämlich für sie eine Empfindlichkeit von derselben Größenordnung, wie für eine Lösung von Fuchsin. Hätte sich dies bestätigt, so war

entweder die Vermutung, daß die Kolloidalnatur der Lösung bei der Schichtbildung eine wesentliche Rolle spielt, oder die Annahme, daß nur solche Lösungen, die eine feste Haut ausbilden, eine beträchtliche Empfindlichkeit zeigen, von vornherein falsch. Ich habe daher jene Angabe nachgeprüft und selbst bei sehr alten Oberflächen sehr konzentrierter Lösungen nicht den geringsten Effekt feststellen können. Ebensowenig gelang es mir, eine Oberflächenfestigkeit bei ihnen nachzuweisen.

Auf Grund dieser Tatsachen und mit Rücksicht auf den Einfluß der Verdunstung machte ich mir folgendes Bild von der Ausbildung der Haut. Von den kolloidalen Teilchen befinden sich einige in der Nähe der Oberfläche; indem nun die Flüssigkeit, welche die einzelnen kolloidalen Teilchen umhüllt, verdunstet, bleiben sie wegen ihrer geringen Beweglichkeit im festen Zustande zurück, schwimmen auf der Oberfläche und bilden eine mit der Zeit immer dicker werdende Haut. Auf Grund dieser Vorstellung erklärt sich sofort, weswegen alle Einflüsse, welche die Verdunstung beschleunigen, auch die Ausbildung der Oberflächenschicht beschleunigen. Es erklärt sich auch sofort, weswegen auf Lösungen von Kristalloiden sich keine Haut ausbildet, denn die Teilchen an der Oberfläche werden, wenn die Flüssigkeit rings herum verdunstet, wegen ihrer leichten Beweglichkeit sogleich wieder ins Innere der Flüssigkeit dringen und dort gelöst werden.

Aus dieser Vorstellung folgt

1. daß Elektrolytzusätze die Hautbildung beschleunigen müssen, weil sie den Kolloidalcharakter erhöhen, während Nichtelektrolyte ohne Einfluß sein müssen;

2. daß bei allen kolloidalen wässerigen Lösungen sich eine Haut ausbilden muß, die, falls sie lichtelektrisch empfindlich ist, sich ebenso verhalten muß, wie bei den Lösungen der Anilinfarbstoffe.

9. Einfluß von Elektrolytzusätzen.

Zunächst wurde der Einfluß von Elektrolyten untersucht bei Lösungen von Methylviolett, Fuchsin, Eosin und Naphtolgelb. Um den Einwand zu widerlegen, eine eventuell beobachtete Wirkung könne eine chemische Wirkung des zugefügten Elektrolyten sein, habe ich verschiedene Elektrolyte benutzt: KCl, $NaCl$, Na_2SO_4 und $BaCl_2$. Die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten habe ich namentlich beim Methylviolett und Eosin stark variiert, um zu

prüfen, ob vielleicht ein Schwellenwert vorhanden sei, unterhalb dessen der Elektrolyt keine Wirkung ausübt, wie dies bei der bekannten Erscheinung der Elektrolytfällung kolloidaler Lösungen der Fall ist. Schließlich habe ich auch Harnstoff und Zucker hinzugefügt,

Tabelle 14. Elektrolyt KCl.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Elektrolytkonzentration in Mol pro Liter							
Minuten	0	$^1/_{500}$	$^1/_{200}$	$^1/_{80}$	$^1/_{40}$	$^1/_{20}$	$^1/_{10}$	$^4/_{10}$
1	24	60	114	174	198	240	360	402
5	60	132	228	318	462	504	540	588
15	138	258	456	570	828	798	738	714
30	246	486	786	810	1044	900	810	810
45	348	684	978	1044	1056	—	840	888
60	528	906	984	—	—	930	—	—

Tabelle 15. Elektrolyt K_2SO_4.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Elektrolytkonzentration in Mol pro Liter		
Minuten	0	$^1/_{500}$	$^1/_{80}$
1	24	132	264
5	60	240	444
15	138	396	642
30	246	582	798
45	348	696	918
60	528	750	1008

Tabelle 16. Elektrolyt $BaCl_2$.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Elektrolytkonzentration in Mol pro Liter		
Minuten	0	$^1/_{500}$	$^1/_{80}$
1	24	66	216
5	60	138	480
15	138	288	804
30	246	522	924
45	348	824	966
60	528	858	1008

die sich als Nichtelektrolyte nach unserer Annahme unwirksam zeigen mußten.

Die eingehendsten Messungen wurden am Methylviolett von Merck ausgeführt. Die Lösung enthielt jedesmal 100 ccm der S. 165 erwähnten Standlösung im Liter.

Aus den Tabellen 14—16 ergibt sich:

Elektrolyte beschleunigen die Schichtbildung und das Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit sehr stark. Diese Wirkung tritt ein, gleichgültig, welchen von den drei

Tabelle 17.

Eosin. Die Lösung enthielt 100 ccm der Standlösung im Liter.

Alter der Oberfläche	Elektrolyt und Konzentration desselben in Mol pro Liter			
Minuten	0	KCl 1	KCl 3	K_2SO_4 1
1	8	10	16	10
5	9	16	34	16
15	13	31	63	39
30	20	61	77	58
45	29	76	—	69
60	33	80	80	79
75	—	83	—	80
90	51	—	—	—

Tabelle 18.

Dieselbe Eosinlösung wie in Tabelle 17.

Alter der Oberfläche	Nichtelektrolyt und Konzentration desselben		
Minuten	0	Zucker 20%	Harnst. 2%
1	8	8	7
5	9	10	11
15	13	18	19
30	20	20	23
45	29	20	29
60	33	—	40
90	51	—	52
150	65	20	61

Tabelle 19.

Rhodamin. Die Lösung enthielt 100 ccm der Standlösung im Liter.

Alter der Oberfläche	Elektrolyt und Konzentration desselben in Mol pro Liter		
Minuten	0	KCl 1/5	KCl 1
1	7	9	22
5	15	19	40
15	33	35	55
30	56	59	63
45	71	70	65
60	87	75	70
90	125	79	68

Elektrolyten KCl, K_2SO_4 und $BaCl_2$ man hinzufügt. Mit abnehmender Konzentration des Elektrolyten nimmt die Wirkung ab; ein Schwellenwert ist nicht zu erkennen. Eine Betrachtung der Tabelle 14 lehrt, daß bei größeren Konzentrationen des zugesetzten Elektrolyten der frühere Grenzwert der Empfindlichkeit nicht mehr erreicht wird. Dies mag seinen Grund darin haben, daß sich beim

Tabelle 20.

Dieselbe Rhodaminlösung wie in Tabelle 19.

Alter der Oberfläche	Nichtelektrolyt und Konzentration desselben		
Minuten	O	Zucker 10%	Stärke
1	7	4	5
5	15	10	10
15	30	22	21
30	56	25	29
45	71	27	—
60	87	—	42
90	125	26	—

Tabelle 21.

Fuchsin. Die Lösung enthielt 500 ccm der Standlösung im Liter.

Alter der Oberfläche	Elektrolyt und Konzentration desselben in Mol pro Liter				
Minuten	O	KCl $^1/_{500}$	KCl $^1/_{80}$	K_2SO_4 $^1/_{500}$	$BaCl_2$ $^1/_{500}$
1	17	19	34	42	27
5	38	36	71	98	56
15	96	93	175	158	103
30	190	186	224	219	212
45	215	246	234	231	249
60	220	—	—	—	—

Verdunsten des Lösungsmittels an den bereits an der Oberfläche vorhandenen festen Farbstoffteilchen auch Elektrolyt infolge Adhäsion ausscheidet, gerade so, wie sich beim Verdunsten einer Lösung in einem Gefäße an der Gefäßwand eine Kruste bildet.

Das Ergebnis der Messungen an Lösungen von Eosin, Rhodamin und Fuchsin mit Rücksicht auf die Wirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten enthalten die Tabellen 17 bis 21.

Die in diesen Tabellen zusammengestellten Resultate bestätigen im allgemeinen, daß ein Elektrolytzusatz das Anwachsen der

Empfindlichkeit, d. h. die Ausbildung der Haut, beschleunigt: doch tritt die Erscheinung hier nicht mit derselben Stärke und der Deutlichkeit hervor, wie beim Methylviolett. Es stellen sich hier vielmehr Komplikationen in erheblichem Maße ein, auf die ich bereits bei der Besprechung der Tabelle 14 hinwies. Zu den Lösungen von Eosin und Rhodamin muß nämlich der Elektrolyt schon in beträchtlicher Menge zugesetzt werden, um eine Wirkung konstatieren zu können, da diese Farbstofflösungen gegen Elektrolyte ziemlich beständig sind. Das hat zur Folge, daß sich, wie bereits erwähnt, beim Verdunsten des Lösungsmittels an den festen Farbstoffteilchen auch der Elektrolyt ausscheidet. So konnte ich deutlich erkennen, daß bei der 1 Mol KCl im Liter enthaltenden Lösung von Eosin die am Rande des Trichters sich bildende Kruste aus Farbstoff und KCl bestand. Wie am Rande, so wird sich auch wahrscheinlich an den festen Farbstoffteilchen auf der Mitte der Lösung beim Verdunsten Chlorkalium ausscheiden. Die Folge davon ist, daß das anfangs beschleunigte Anwachsen des Hallwachseffektes sich bald verlangsamt, der frühere Maximalwert nicht erreicht und so die Wirkung teilweise verdeckt wird.

Die Nichtelektrolyte betreffend lehren die Versuche, daß sie einen beschleunigenden Einfluß nicht ausüben. Der frühere Grenzwert der Empfindlichkeit wird aus demselben Grunde wie nach Elektrolytzusätzen oft nicht mehr erreicht.

Aus den Messungen läßt sich ferner der Schluß ziehen, daß die Oberflächenspannung bei der Ausbildung der Haut keine wesentliche Rolle spielt; denn obschon die Oberflächenspannung durch den Zusatz der Elektrolyte und besonders der Nichtelektrolyte zum Teil in hohem Maße herabgesetzt wird, tritt die Ausbildung der Haut ein wie vorher.

Es sei auch erwähnt, daß man die beschleunigende Wirkung von Elektrolyten auf die Ausbildung der Haut auch mit dem Auge verfolgen kann. Ich stellte nämlich zwei Uhrgläser mit derselben Farbstofflösung nebeneinander auf. Zu der einen fügte ich eine Salzlösung hinzu, zu der anderen nicht. Der Erfolg war, daß ich auf dem ersten nach kurzer Zeit mit dem bloßen Auge die feste Schicht wahrnehmen konnte, auf dem anderen dagegen nicht. Ich konnte sogar folgendes beobachten: Ließ ich zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Farbstoffes aus einer Pipette eine etwas konzentriertere Salzlösung — die Konzentration muß nach der Natur des Salzes und des Farbstoffes verschieden sein — tropfen-

weise hinzufließen, so trat überall dort, wo ein Tropfen hinzugefallen war, die Haut sofort auf, und zwar so stark, daß man sie mit dem bloßen Auge leicht erkannte. Fügte man mehr hinzu, so dehnte sich in demselben Maße, wie der Elektrolyt sich in der Lösung ausbreitete, auch die Haut auf der Oberfläche aus. Nach längerer oder kürzerer Zeit war dann Elektrolytfällung eingetreten. Überhaupt ließ sich erkennen, daß sich in der Nähe des Zustandes, bei dem Elektrolytfällung eintritt, die Haut sehr schnell ausbildet; ist dieser Zustand erreicht, so tritt sie fast momentan auf. Die hier beschriebenen Beobachtungen habe ich bei Lösungen von Methylviolett, Fuchsin und Rhodamin in der gleichen Weise machen können.

10. Die Kolloide von As_2S_3 und Sb_2S_3.

Nachdem sich die erste Folgerung aus unserer Vorstellung über den Einfluß der Kolloidalnatur bestätigt hatte, ging ich dazu über, die zweite Folgerung zu prüfen, nämlich die, daß alle kolloidalen Lösungen eine feste Oberflächenschicht ausbilden müssen. Es wurden deshalb einige anorganische Kolloide untersucht. Um die Ausbildung der Haut auch auf lichtelektrischem Wege verfolgen zu können, mußte ich Lösungen solcher Stoffe wählen, die im festen Zustande den Hallwachseffekt zeigen. Zunächst untersuchte ich kolloidale Lösungen von Arsen- und Antimontrisulfid.

Das kolloidale As_2S_3 wurde nach der von Schulze[15]) angegebenen Methode hergestellt. In einem Liter zweimal destillierten Wassers wurden 2 g As_2O_3 gelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es bildet sich kein Niederschlag, sondern eine im durchfallenden Lichte rötlich gelbe kolloidale Lösung von As_2S_3. Dabei entsteht während des Einleitens von H_2S eine Haut des Hydrogels an der Oberfläche, die durch Filtrieren entfernt werden kann. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Erhitzen entfernt.

Filtrierte ich die so erhaltene Lösung auf ein Uhrglas, und stellte dieses vor Staub geschützt auf, so konnte ich nach einiger Zeit mit dem Auge deutlich erkennen, daß eine Veränderung der Oberfläche vor sich gegangen war. Es hatte sich an ihr ein fester Stoff abgeschieden, der aber keine zusammenhängende Haut bildete, sondern das Aussehen von Inseln und Flocken hatte. Die Oberfläche hatte von ihrer Beweglichkeit kaum etwas eingebüßt, eben deshalb, weil die Flocken keinen Zusammenhang zeigten.

Als ich nun versuchte, die Abscheidung des festen Stoffes lichtelektrisch zu verfolgen, fielen alle Messungen negativ aus; es zeigte sich auch nach längerem Stehen keine Empfindlichkeit. Dieses Resultat, das um so auffälliger war, als man den festen Stoff an der Oberfläche zu sehen vermochte, führte ich anfangs darauf zurück, daß unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft das in feiner Verteilung abgeschiedene As_2S_3 sich sofort oxydiert, zumal Herr Knoblauch[16]) schon darauf hingewiesen hat, daß eine alte Oberfläche von festem As_2S_3 eine Empfindlichkeit nicht besitzt. Später zeigte sich jedoch, daß diese Erklärung nicht zutreffend ist.

Ich wandte mich nunmehr zum Antimontrisulfid. Die kolloidale Lösung von Sb_2S_3 wurde ebenfalls nach einem von Schulze[17]) angegebenen Verfahren hergestellt. In einem Liter elektrolytfreien Wassers wurden 4 g Brechweinstein gelöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand eine hochrote Lösung von Sb_2S_3; dabei bildete sich ebenso wie beim As_2S_3 an der Oberfläche eine feste Haut aus. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch Erhitzen, kleine Flöckchen von Sb_2S_3, die sich dabei bildeten, durch Filtrieren entfernt. Brachte ich diese Lösung auf ein feuchtes Uhrglas, so konnte ich nach einiger Zeit, ebenso wie bei der Lösung von As_2S_3, mit dem Auge eine feste Substanz an der Oberfläche wahrnehmen. Dabei war es vorteilhaft, so gegen die Oberfläche zu blicken, daß das von ihr reflektierte Himmelslicht das Auge traf. Die ausgeschiedene Substanz bildete keine zusammenhängende Haut, sondern, wie bei der Lösung von As_2S_3, Inseln und Flocken, die an der Oberfläche schwammen. Auch hatte die Oberfläche ihre Beweglichkeit nicht eingebüßt.

Filtrierte ich die Lösung auf ein trockenes Uhrglas, so konnte ich sofort eine feste Schicht an der Oberfläche wahrnehmen, die einen größeren oder geringeren Zusammenhang zeigte, aber niemals ganz gleichmäßig war. Eine genauere Betrachtung lehrte, daß die Abscheidung der festen Substanz dort erfolgte, wo Flüssigkeitsoberfläche und Glas zusammenstießen. Sobald nämlich ein Tropfen das Uhrglas berührte, schied sich an der Randkurve ein fester Stoff aus. Wenn ich Lösung nachfließen ließ, so wuchs in demselben Maße, wie sich der Rand am Glase vorschob, aus der Randkurve die Haut hervor. — Dieselbe Erscheinung konnte ich noch in anderer Weise beobachten. Berührte ich mit einem trockenen Glasstabe die frische Oberfläche einer Antimontrisulfidlösung, so erschien an dieser Stelle sofort ein kleines Inselchen. Machte ich dasselbe Experiment mit

einem feuchten Glasstabe, so ließ sich nichts wahrnehmen. Kommt also die Lösung mit dem festen Glase direkt in Berührung, so scheidet sich Antimontrisulfid sofort aus. Verhindert dagegen die am Glase haftende Wasserhaut eine direkte Berührung, so tritt dies nicht ein.

Das Resultat der lichtelektrischen Messungen an dieser Lösung war sehr unsicher. Bei der einen Versuchsreihe zeigte sich eine Zunahme der Empfindlichkeit, bei der anderen nicht. Dabei erfolgte sie, wenn sie überhaupt auftrat, sehr langsam und ging keineswegs parallel mit der immer erfolgenden Ausbildung der Inseln und Flocken. Als Beispiel seien in Tabelle 22 die Ergebnisse zweier Messungsreihen an ein und derselben Lösung von Sb_2S_3 wiedergegeben.

Tabelle 22.

Alter der Oberfläche	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II
1 Min.	0	1
15 „	1	1
1 Std.	5	1
2 „	7	—
4 „	12	5
8 „	15	5
20 „	21	5
26 „	23	2

Ich habe die Messungen mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt. Später habe ich eine andere Lösung hergestellt und die Messungen mit einem anderen Apparate ausgeführt, aber stets nur unsichere Werte erhalten, die ich deswegen nicht mitteile.

Es ergibt sich also, daß zwischen der Abscheidung fester Substanz an der Oberfläche von wässerigen Lösungen lichtelektrisch empfindlicher Stoffe und dem Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Lösung nicht immer ein Parallelismus besteht.

Die nächstliegende Erklärung für diese Erscheinung bei den Lösungen von As_2S_3 und Sb_2S_3 ist, wie bereits bemerkt, die, daß sich das ausgeschiedene As_2S_3 bzw. Sb_2S_3 unter dem Einflusse der Luft verändert und unempfindlich wird. Daß diese Erklärung aber nicht zutrifft, ergab sich daraus, daß ich bei Messungen in einer Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffatmosphäre die gleichen Resultate erhielt wie in Luft.

Der Grund dürfte vielmehr wohl der folgende sein: Da der

ausgeschiedene feste Körper keine zusammenhängende Haut bildet, ist es leicht möglich, daß er sich mit einer Wasserhaut umkleidet und daß diese die Empfindlichkeit vernichtet. Stoletow[18]) hat schon angedeutet, daß Feuchtigkeit auf Metallplatten den Hallwachseffekt beeinträchtigt. Um nun zu untersuchen, welchen Einfluß Feuchtigkeit auf die Empfindlichkeit von Antimontrisulfid ausübt, fallte ich aus der Lösung eines Antimonsalzes Sb_2S_3, wusch es aus, trocknete es und brachte es in gepulvertem Zustande auf eine Platte aus oxydiertem Eisenblech. Diese legte ich an die Stelle des Uhrglases auf den Rand des Tischchens des S. 37 beschriebenen Apparates und bestimmte die Empfindlichkeit. Der Ausschlag betrug 103 Skalenteile bei 30 Sekunden Belichtungsdauer. Darauf rührte ich das gepulverte Sb_2S_3 mit Wasser zu einem steifen Brei zusammen, brachte diesen auf die Eisenplatte und bestimmte die Empfindlichkeit bei zunehmendem Eintrocknen. Das Ergebnis enthält Tabelle 23. Die Zeit ist von der ersten Messung an gerechnet.

Tabelle 23.

Zeit in Stunden	0	1	3	5	8	20	30
Empfindlichkeit	10	11	15	61	184	109	102

Tabelle 24.

Zeit in Stunden	0	1	6	8	23	24
Empfindlichkeit	23	71	80	120	441	430

Durch die Feuchtigkeit wird also die Empfindlichkeit stark herabgesetzt. Auffallend ist, daß selbst nach 3 Stunden der Ausschlag nur 15 Skalenteile betrug. Mit dem Auge konnte ich bereits an der Oberfläche keine Feuchtigkeit mehr wahrnehmen. Daraus folgt, daß eine sehr dünne Wasserhaut bereits den Effekt vernichten kann. Beim weiteren Eintrocknen wuchs die Empfindlichkeit bis zu 184 Skalenteilen, um dann zu dem ziemlich konstanten Werte von 102 Skalenteilen wieder herabzusinken, den ich auch vorher für das trockene Pulver gefunden hatte.

Dieselben Versuche wurden mit CuS ausgeführt. Die Empfindlichkeit des trockenen Pulvers bestimmte ich zu 222 Skalenteilen. Dann wurde ein steifer Brei aus CuS und H_2O auf die Eisenplatte gebracht und von Zeit zu Zeit die Empfindlichkeit bestimmt. Die Resultate gibt Tabelle 24 wieder.

Die Erscheinung ist dieselbe wie beim Antimontrisulfid. Das nachträgliche Sinken der Empfindlichkeit beim vollkommenen Eintrocknen zu verfolgen, war hier unmöglich, weil die Oberfläche da-

bei Risse und Sprünge bekam, die mit der Zeit weit auseinanderklafften.

11. Paalsche Metallkolloide.

Da die Versuche an den Lösungen von Arsen- und Antimontrisulfid insofern nicht erfolgreich waren, als es mir nicht gelang, die Abscheidung des festen Stoffes an der Oberfläche lichtelektrisch zu verfolgen, ging ich zur Untersuchung kolloidaler Metallösungen über. Ich benutzte die sog. Paalschen Metallpräparate, die Herr

Tabelle 25.

Zeit in Stunden	Empfindlichkeit von			
	Pd	Ag	Au	Se
0	180	88	112	36
2	156	88	112	34
17	150	89	—	34
32	146	89	113	—

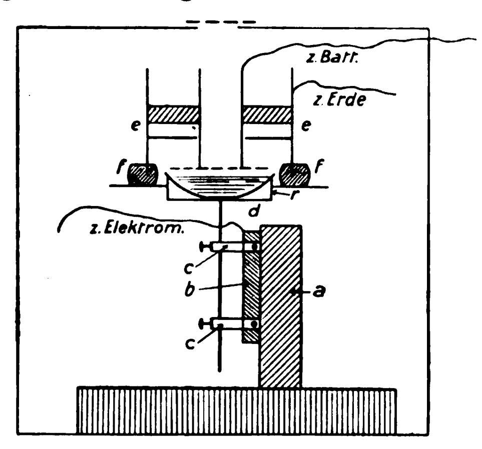
Professor Paal in Erlangen mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Präparate von Palladium, Silber, Gold und Selen waren in Schutzkolloide eingebettet. Als solche dienten lysalbinsaures Na, protalbinsaures Na und ein Gemisch von beiden. Das Gold war in freie Lysalbinsäure eingebettet.

Die Schutzkolloide im festen gepulverten Zustande waren vollkommen unempfindlich, dagegen zeigten die Metallpräparate eine beträchtliche Empfindlichkeit. Zum Vergleich wurde der Effekt an elektrolytisch abgeschiedenem gut zerriebenen Silber unter denselben Versuchsbedingungen gemessen, wie an den kolloidalen Präparaten. Die Belichtungsdauer war bei allen folgenden Messungen 1 Minute, da es wünschenswert erschien, größere Ausschläge zu erhalten. Bei dem frisch zerriebenen Silber betrug er 204 Skalenteile. Die Messungen an den Metallpräparaten wurden in Intervallen von mehreren Stunden wiederholt, um zu sehen, ob vielleicht ein Altern der Oberfläche bei ihnen stattfand. Die Resultate der Messungen gibt Tabelle 25 wieder. Die Zeit ist von der ersten Messung an gerechnet.

Ein schnelles Altern der Oberfläche war also nicht zu erkennen; nur beim Palladiumpräparate war eine geringe Abnahme der Empfindlichkeit vorhanden.

Um die lichtelektrische Empfindlichkeit der wässerigen Lösungen dieser Präparate zu untersuchen, mußte der Apparat geändert werden,

da ich mit viel weniger Lösung auskommen mußte. Aus dem Holzkasten wurden die inneren Teile entfernt und durch folgende ersetzt. Auf ein Brettchen, das als Fuß diente, war senkrecht eine Siegellackstütze *a* aufgekittet (Fig. 4). In diese war ein Blech *b* eingelassen, an dem zwei Messingklemmen *c* befestigt waren. In ihren vertikal übereinander liegenden Öffnungen war der Fuß eines kreisrunden



Figur 4.

Tischchens *d* aus oxydiertem Eisenblech festgeklemmt, so daß ein Heben und Senken des Tischchens möglich war. Der Durchmesser desselben betrug 5 cm. An seiner Peripherie war vertikal ein etwa 0,4 cm hoher Rand *r* angelötet. Auf diesem ruhte, wie aus der Figur zu ersehen ist, ein passendes Uhrglas. Von dem Tischchen reichte ein Platindraht in das Uhrglas. An dem vertikalen Rande des Tischchens waren drei Träger aus Eisendraht wagerecht angelötet. Auf ihnen ruhte, durch Siegellackstücke *f* isoliert, ein 6,5 cm weiter Zylinder *e* aus oxydiertem Eisenblech. Der Zylinder war in die Siegellackstücke eingelassen und ließ sich mit ihnen zusammen abheben. Im Zylinder war auf die gleiche Weise wie beim vorher benutzten Apparat das Auffangenetzchen angebracht. Es hatte einen Durchmesser von 4 cm. Wenn das Uhrglas bis zum Rande mit Flüssigkeit gefüllt war, betrug der Abstand des Netzchens von der Oberfläche 0,5 cm. Der Zylinder war geerdet, um ein Hinüberkriechen der Elektrizität vom Auffangenetz zum Tisch zu verhindern. Vom Netz führte ein Draht zur Batterie, vom Tisch zum Elektrometer. Damit nur die mittleren Teile der Flüssigkeitsoberfläche, nicht aber auch der Rand beleuchtet würde, war in dem Zylinder eine Blende mit einer kreisrunden Öffnung von 3,5 cm eingesetzt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der Zylinder mit dem Netzchen von seinen Trägern abgehoben war, wurde die zu untersuchende Lösung möglichst schnell auf das Uhrglas filtriert, und genau unter die Öffnung im Kastendeckel gebracht, der Zylinder auf seine Träger gesetzt und an das Netz eine Spannung von + 360 Volt gelegt. Hiermit verging so viel Zeit, daß ich erst 3 Minuten nach dem Füllen des Uhrglases die erste Messung machen konnte. Im übrigen wurden die Messungen genau so ausgeführt wie vorher.

Die Paalschen Metallpräparate sind direkt in Wasser löslich, mit Ausnahme des Goldpräparates, das erst nach dem Zusatz einer Spur Alkali und Erwärmen in Lösung geht. Von jedem wurde eine Standlösung hergestellt, die 0,01 g in 10 ccm Wasser enthielt. Verdünntere Lösungen wurden ebenso wie bei den Farbstoffen erlangt.

Das Palladiumhydrosol verhielt sich lichtelektrisch genau so, wie die Farbstofflösungen (Tabelle 26 und 27). Die Geschwindigkeit aber, mit der die Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit erfolgt, ist bei den elektrolytfreien Lösungen sehr viel kleiner und die Wirkung eines Elektrolytzusatzes bedeutend größer.

Am Ende jeder Versuchsreihe konnte ich auf der Lösung eine feste Schicht nachweisen.

Auch das reine Silbersol verhält sich nach Tabelle 28 wie die Farbstofflösungen.

Als ich aber den Einfluß von Elektrolyten verfolgen wollte, zeigte sich, daß nach einem Zusatz von KCl die feste Oberflächenschicht sich wohl schnell ausbildete, daß sie aber, soweit die Genauigkeit der Messung ging, eine Empfindlichkeit nicht besaß. Den Grund hierfür vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben.

An der Oberfläche des elektrolytfreien Goldsols konnte ich die Ausbildung einer festen Haut nicht nachweisen, ebensowenig zeigte sich der Hallwachseffekt. Trotzdem ist es möglich, daß eine Abscheidung fester Substanz an der Oberfläche stattfand, da die Merkmale, an denen ich sie erkannte, alle gelegentlich einmal trügen. Bei den kolloidalen Lösungen von As_2S_3 und Sb_2S_3 fehlte nämlich, obgleich man den festen Stoff sah, die Oberflächenfestigkeit und der Hallwachseffekt, und bei den Lösungen von Palladium und Silber z. B. konnte ich die Haut nicht sehen, sondern nur durch die Oberflächenfestigkeit und den Hallwachseffekt nachweisen.

Versetzte ich nun die Goldlösung mit soviel KCl, daß sie $^1/_{10}$ Mol im Liter enthielt, so bildete sich äußerst schnell, fast momentan

eine Haut aus. Eine solche Lösung, auf der die Haut bereits zu sehen war, prüfte ich auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit. Sie war zwar vorhanden (Tabelle 29), nahm aber mit der Zeit ab, um schließlich ganz zu verschwinden; die Haut selbst war aber ge-

Tabelle 26.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung		
	1	1/2	1/5
3 Min.	4	3	3
1/2 Std.	10	5	4
4 „	16	11	8
8 „	—	15	—
18 „	24	—	17
22 „	24	20	19

Tabelle 27.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei den Zusätzen				
	O	KCl 1/10 n.	KCl 1/50 n.	$BaCl_2$ 1/50 n.	Zucker 5%
3 Min.	2	67	16	35	2
10 „	—	79	19	37	—
30 „	4	87	21	41	—
60 „	—	90	23	42	3
2 Std.	—	—	—	42	—
4 „	8	—	—	—	4
22 „	19	—	—	—	—

Tabelle 28.

Alter der Oberfläche	Empfindlichkeit bei der Konzentration ausgedrückt in Bruchteilen der Standlösung		
	1	1/2	1/5
3 Min.	0	0	0
1/2 Std.	1	1	1
1 „	2	1 1/2	2
4 „	8	6	7
18 „	30	20	27
23 „	46	25	34

Tabelle 29.

Alter	3 Min.	10 Min.	30 Min.	1 Std.	3 Std.	5 Std.
Empfindlichkeit	7	6	4	2 1/2	1 1/2	1

blieben. Sie zeigte also die Erscheinung des Alterns wie die Metalle.

Die Lösung des Selenpräparates endlich war sowohl mit wie ohne Elektrolytzusatz unempfindlich, obwohl sich in beiden Fällen, im ersten sogar recht bald, eine feste Oberflächenschicht bildete.

Hierdurch wurde von neuem bestätigt, daß ein Parallelismus zwischen der Ausbildung der festen Oberflächenschicht und der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht immer besteht.

Aus den Versuchen an kolloidalen Lösungen von As_2S_3, Sb_2S_3 und von Metallen folgt:

1. Anorganische kolloidale Lösungen verhalten sich im wesentlichen ebenso wie die Anilinfarbstoffe. Es scheidet sich bei ihnen ebenso wie bei diesen mit der Zeit ein fester Stoff an der Oberfläche aus. Dieser bildet aber nicht immer eine zusammenhängende gleichmäßige Haut, sondern hat in einigen Fällen das Aussehen von Inseln und Flocken, die an der Oberfläche schwimmen.

2. Die Abscheidung des festen Stoffes ist gewöhnlich, aber nicht immer mit dem Auftreten und dem Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit verbunden, wenn der gelöste Stoff im festen Zustande den Hallwachseffekt zeigt.

3. Die Abscheidung des festen Stoffes ist an die kolloidale Natur der Lösungen gebunden.

12. Schutzkolloide.

Nachdem sich die Schutzkolloide bei den Paalschen Präparaten unempfindlich erwiesen hatten, erwarteten wir eine Empfindlichkeit bei den festen Präparaten kaum mehr. Nach einer Theorie von Herrn H. Bechhold[19]) beruht nämlich die Schutzwirkung organischer Kolloide auf anorganische Hydrosole darauf, daß das organische Kolloid die anorganischen Teilchen umhüllt, mit einem Schutzmantel umkleidet, so daß sich das Teilchen nun verhält, als bestände es ganz aus dem Schutzkolloide. Man durfte erwarten, daß dieser Zustand auch beibehalten wird, wenn die Lösung eintrocknet, daß also auch bei den festen Präparaten der kolloidalen Metalle jedes einzelne Metallteilchen mit einer Hülle aus Schutzkolloid umkleidet ist. Dann war es aber unwahrscheinlich, daß die Präparate den Hallwachseffekt zeigten, es sei denn, daß die Schutzhülle nicht genügte, um die langsamen Kathodenstrahlen, auf die nach Lenard[20]) der Hallwachseffekt zurückzuführen ist, zu absorbieren, falls überhaupt eine Erregung der Metallteilchen durch die Schutzhülle hindurch stattfindet. Dies halten wir jedoch für wenig wahrscheinlich und somit sprechen die Resultate der Messungen an den Paalschen Präparaten gegen die Theorie des Herrn Bechhold.

Dasselbe Resultat ergaben lichtelektrische Messungen an Farb-

stoff-Gelatinepräparaten. Sie wurden auf folgende Weise hergestellt: Ich löste den Farbstoff (Fuchsin und Methylviolett) und die Gelatine, jedes für sich in heißem Wasser und mischte eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter von beiden Lösungen. Diese Mischung goß ich auf eine Glasunterlage und ließ sie gelatinieren. Dann schnitt ich mit dem Messer eine Platte von ca. 1 mm Dicke aus dem Präparate und prüfte sie auf ihre Empfindlichkeit. Tabelle 30 gibt die Resultate wieder, die ich bei zwei Methylviolett-Gelatinegräparaten erhielt. Präparat 1 enthielt auf 1 gr Gelatine 0,01 g Farbstoff, Präparat 2 auf 1 g Gelatine 0,005 g Farbstoff.

Tabelle 30.

Präparat	Empfindlichkeit bei einem Alter der Präparate von			
	1/2 Std.	15 Std.	39 Std.	8 Tagen
1	100	93	87	39
2	63	61	61	8

Die reine Gelatine war unempfindlich, der reine Farbstoff im gepulverten Zustande ergab einen Ausschlag von 460 Skalenteilen bei derselben Belichtungsdauer.

Die Fuchsin-Gelatinepräparate verhielten sich qualitativ ebenso.

Trotz des großen Gelatinegehaltes und trotz der intensiven Schutzwirkung, die Gelatine ausübt, ist also bei diesen Präparaten ebenso wie bei den Paalschen eine beträchtliche lichtelektrische Empfindlichkeit vorhanden. Mit dem Eintrocknen geht die Empfindlichkeit bei den Farbstoff-Gelatinepräparaten stark zurück. Der Grund hierfür liegt wohl 1. in der Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit, 2. zum geringeren Teile in der beim Eintrocknen der Präparate eintretenden Vergrößerung des Abstandes von Auffangenetz und Oberfläche des Präparates.

13. Theorie der Ausbildung der Haut.

Die Versuche bestätigen im allgemeinen die S. 177 skizzierte Vorstellung über die Ursache der Schichtbildung, nach der die Kolloidalnatur der Lösung und die Verdunstung eine große Rolle spielt. Doch bedarf sie noch einer Ergänzung, da sich die Schicht ja auch ohne Verdunstung ausbildet. Wir dachten zunächst einmal daran, zur Erklärung die Gibbssche Formel

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$$

heranziehen zu können, in der Γ die Konzentrationserhöhung der Lösung in der Oberfläche, c die Konzentration und σ die Oberflächenspannung bedeutet. Nach Herrn Schorter[21]) aber, der sich

mit der Oberflächenfestigkeit bei Lösungen von Saponin, Pepton und Albumin beschäftigte, ist eine Erklärung auf Grund der Gibbsschen Formel nicht zutreffend. (Seine Arbeit erschien, als ich meine zum größten Teile bereits fertiggestellt hatte.) Wir sehen daher als den eigentlichen Grund der Erscheinung die geringe Beweglichkeit der kolloidalen Teilchen an, die, wie sowohl aus theoretischen Betrachtungen[22]) als auch aus ultramikroskopischen Untersuchungen[23]) hervorgeht, um so geringer ist, je größer die Teilchen sind. Infolge dieser Brownschen Molekularbewegung gelangen sie aus den tieferen Schichten in die Oberfläche. Von O. Liebreich[24]) ist nun nachgewiesen worden, daß die Oberfläche einer Flüssigkeit ein „toter Raum" ist, d. h. ein Raum, in dem chemische Reaktionen nur langsam von statten gehen. Er führt diese Erscheinung auf eine Verminderung der Beweglichkeit der Flüssigkeitsteilchen zurück, welche sich auch auf die Moleküle der chemisch aktiven Stoffe erstreckt. Durch eine Reihe von Versuchen[25]) hat er die Richtigkeit dieser Erklärung bewiesen.

Ebenso wie die Beweglichkeit der Moleküle des Lösungsmittels in der Nähe der Oberfläche behindert wird, ebenso wird dies auch der Fall sein bei den gelösten kolloidalen Teilchen. Die letzteren werden daher in der Nähe der Oberfläche ihre Molekularbewegung mehr oder weniger verlieren. Es treten daher mehr Teilchen ein als aus. Wie die chemische Reaktionsfähigkeit, so ist auch im toten Raume das Lösungsvermögen der Flüssigkeit vermindert (vgl. S. 194) und daher erfolgt mit der Zeit die Ausscheidung. Bei Kristalloiden tritt sie nicht ein, weil die Beweglichkeit und das Diffusionsvermögen der Moleküle trotz der Wirkung des toten Raumes so groß bleibt, daß sie wieder schnell in das Innere der Flüssigkeit gelangen.

Der Einfluß der Verdunstung und die Wirkung eines Elektrolytzusatzes erklärt sich auf derselben Grundlage nach den Ausführungen auf S. 177 ohne weiteres.

14. Die Versuche von Herrn Nagel.

Als die Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien in den Annalen der Physik (4) 29, p. 1029, 1909 eine Arbeit „Über die Oberflächenfestigkeit auf Flüssigkeiten", ausgeführt von Herrn G. Nagel im physikalischen Institute der Universität zu Heidelberg.

Während ich die Schichtbildung lichtelektrisch verfolgt habe, hat sich Herr Nagel einer mechanischen Methode bedient. Er bestimmte die Größe des Drehmomentes, das auf eine in der untersuchten Oberfläche befindliche Kugel ausgeübt werden muß, damit

sie eine Drehung ausführt. Bei frischen Oberflächen ist es gleich 0; bei solchen, die eine feste Schicht tragen, muß diese zerrissen werden, und das hierzu erforderliche Drehmoment ist nach der Scherfestigkeit der Schichtsubstanz und der Dicke der Schicht verschieden groß.

Die Resultate meiner Arbeit stimmen, abgesehen natürlich von denjenigen, die sich auf den lichtelektrischen Effekt beziehen, mit denen von Herrn Nagel gut überein. Herr Nagel fand ebenso wie ich, daß im allgemeinen die Gase über der Oberfläche der Lösung keine Rolle spielen, daß aber unter Umständen auch durch eine chemische Wirkung des Gases auf die gelöste Substanz eine feste Oberflächenschicht entstehen kann (vgl. S. 173). Hinsichtlich der Bedeutung der Kolloidalnatur kommt Herr Nagel zu folgendem Schlusse: „Wir kennen keinen Fall, wo sich in einer rein kristalloiden, nicht gesättigten Lösung das gelöste Salz in fester Form an der Oberfläche ausscheidet." „Eine kristalloide Lösung kann wohl Konzentrationsänderungen an der Oberfläche erfahren, aber nie werden sich hier feste Schichten abscheiden." Auf ganz anderem Wege als Herr Nagel bin ich zu demselben Resultate gekommen (vgl. S. 190).

In der Ansicht über die Löslichkeitsverhältnisse der sich ausscheidenden Schicht aber, und in der Erklärung des Vorganges der Schichtbildung widersprechen die Ausführungen des Herrn Nagel der Vorstellung, die wir uns über diesen Gegenstand gebildet hatten.

Den ersten Punkt betreffend glaubt Herr Nagel, daß die Haut immer im Lösungsmittel unlöslich sei. In manchen Fällen, z. B. beim Bredigschen Silbersol und bei der Lösung von Kobaltchlorid, bei der die feste Schicht nach Nagel aus basischem Kobaltkarbonat besteht, ist das zweifellos der Fall; ebenso bei den von mir beobachteten Inseln und Flocken auf den Lösungen von As_2S_3 und Sb_2S_3. Hier besteht die Schicht aus einem irreversiblen Gel.

Herr Nagel sucht nun durch verschiedene Versuche darzutun, daß auch beim Fuchsin die Schicht unlöslich ist. Sie scheinen mir aber deshalb nicht einwandsfrei, weil bei ihnen die Schicht in dem Liebreichschen toten Raume bleibt, in dem eine Verminderung der Beweglichkeit der Moleküle und ein geringeres Lösungsvermögen vorhanden ist.

Aus diesem Grunde habe ich folgende Versuche gemacht: Über eine Lösung von Fuchsin in einem kleineren Glaskolben leitete ich zwei Tage lang einen trockenen Luftstrom. Es hatte sich nach dieser Zeit eine dicke Haut gebildet. Nun sog ich mit einem Heber die Farbstofflösung ab und ließ zugleich durch einen anderen reines

Wasser zufließen, und setzte dies solange fort, bis sich die Haut auf reinem Wasser befand. Die Kruste aus Farbstoff, die sich bei der starken Verdunstung der Lösung am Rande der Oberfläche an der Glaswand festgesetzt hatte, nahm ich mit Filtrierpapier, das ich um einen Draht gewickelt hatte, fort. Die Haut löste sich, auch wenn sie lange auf dem reinen Wasser gelassen wurde, nicht auf. Schüttelte ich aber nun die Lösung mäßig durch, so daß die Schollen aus dem toten Raume der Oberfläche herauskamen, so verschwand die Schicht vollständig und das vorher klare Wasser färbte sich rot. Denselben Versuch habe ich mit Methylviolett gemacht mit dem gleichen Erfolge. Diese Versuche beweisen, daß im „toten Raum“ das Lösungsvermögen des Lösungsmittels stark herabgesetzt ist, und sie bestätigen somit die auf S. 193 ausgesprochene Vermutung.

Hiernach kann ich nicht annehmen, daß die feste Schicht in allen Fällen unlöslich ist. Ich bin vielmehr folgender Ansicht: Bildet das in der Lösung enthaltene Kolloid beim Eintrocknen ein irreversibles Gel, so ist die Schicht unlöslich; bildet es dagegen ein reversibles, so ist die Schicht löslich. In diesem Falle löst sie sich auf der Flüssigkeit deshalb nicht auf, weil sie sich im toten Raume befindet.

Den toten Raum habe ich im Gegensatze zu Herrn Nagel auch herangezogen, um den Vorgang der Schichtbildung zu erklären. Nach Herrn Nagel kommt sie so zustande: Durch die Brownsche Molekularbewegung gelangen die kolloidalen Teilchen in die Oberfläche. „Aus der Oberfläche können sie aber nicht wieder in das Innere, da sie in derselben nur noch Stöße von unten erhalten.“ Diese Erklärung ist sehr einfach und verständlich, doch scheint mir aus den beiden obigen Versuchen hervorzugehen, daß die Wirkung des toten Raumes eine Rolle spielt; außerdem sieht man nach der Erklärung durch Herrn Nagel nicht ohne weiteres ein, weswegen nicht auch die kristalloiden Moleküle in der Oberfläche bleiben, da sie doch in ihr ebenso wie die kolloidalen Teilchen nur Stöße von unten erhalten. Ob der „tote Raum“ dadurch zustande kommt, daß die Moleküle an der Oberfläche nur Stöße von unten erfahren, oder ob die Oberflächenspannung hierbei eine Rolle spielt, müssen weitere Versuche zeigen.

15. Hauptergebnisse.

Die Hauptergebnisse der Arbeit sind im folgenden kurz zusammengestellt:



1. Das von Herrn Rohde bei wässerigen Lösungen von Fuchsin und Methylviolett beobachtete Anwachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit dem Altern der Oberfläche von einem geringen Anfangs- bis zu einem konstanten Grenzwerte tritt bei zahlreichen (wahrscheinlich bei allen) Anilinfarbstoffen auf.

2. Der Grenzwert, dem sich die lichtelektrische Empfindlichkeit einer wässerigen Lösung nähert, ist in weiten Grenzen von der Konzentration derselben abhängig.

3. Die Bezugsquelle, d. h. die Reinheit und die Zusammensetzung aus den verschiedenen Komponenten ist bei den Farbstofflösungen von großem Einfluß auf die Empfindlichkeit.

4. In allen Fällen ist die lichtelektrische Empfindlichkeit wässeriger Lösungen wenigstens bei niedrigen Spannungen an die Ausbildung einer festen Oberflächenschicht geknüpft.

5. Bei der Ausbildung der Haut spielt das Gas über der Lösung keine wesentliche Rolle.

6. Die Verdunstung des Lösungsmittels beschleunigt die Schichtbildung und das Anwachsen der Empfindlichkeit sehr stark, ist aber nicht die einzige Ursache derselben.

7. Der Grund für die Schichtbildung liegt vielmehr in der Kolloidalnatur der Lösung.

8. Die lichtelektrische Empfindlichkeit und die Ausbildung der Haut gehen nicht immer parallel, selbst bei solchen Stoffen, die im festen Zustand den Hallwachseffekt zeigen.

9. Elektrolyte beschleunigen die Ausbildung der Haut und das Wachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit; Nichtelektrolyte sind ohne Einfluß.

10. Gegen die Theorie von Herrn Bechhold, nach der die Schutzkolloide die Teilchen des geschützten Kolloides umhüllen, spricht die Tatsache, daß die Paalschen Metallpräparate lichtelektrisch empfindlich sind, während die Schutzkolloide völlig unempfindlich sind.

11. Bei der Ausbildung der Haut spielt wahrscheinlich der tote Raum die Hauptrolle.

12. Die Erscheinung, daß die auf der Oberfläche wässeriger Lösungen sich abscheidenden Schichten von Fuchsin, Methylviolett und anderen reversiblen Gels sich nicht lösen, rührt nicht daher, daß ein unlöslicher Bestandteil sich abgeschieden hat; die Un- bzw. Schwerlöslichkeit ist nur scheinbar, und rührt daher, daß der feste Stoff sich im toten Raum befindet, in dem das Lösungsvermögen stark herabgesetzt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Universität zu Münster in Westfalen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Anregung ich die Arbeit ausgeführt habe, und der mir bei derselben mit Rat und Tat zur Seite stand, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. Konen und Herrn Dr. Matthies für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte fördernde Interesse zu verbindlichem Danke verpflichtet.

Anmerkungen.

1) Eingehendere Messungen an Flüssigkeiten liegen vor von: **Hallwachs**, Wied. Ann. **37.** 666. 1889; Stoletow, Compt. rend. **106.** 1593. 1888; Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chemie **29.** 531. 1899; G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64.** 708. 1898; Stark und Steubing, Phys. Zeitschr. **15.** 481. 1908.

2) O. Rhode, Dissertation, Kiel 1906.

3) Poggendorffs Annalen **77.** 1. 1849.

4) K. Schütt, Überzähigkeit und Festigkeit in Oberflächen von Flüssigkeiten. Dissertation, Kiel 1903.

5) Bevor ich zur Funkenstrecke als Lichtquelle griff, versuchte ich die Nernstlampe als solche zu gebrauchen. Der Nernstkörper befand sich in einem Abstande von etwa 25 cm von einer gealterten Oberfläche einer Lösung von Methylviolett. Die Lampe brannte mit 1 Ampère. Ein Linsensystem zur Konzentration des Lichtes auf die Oberfläche war nicht eingeschaltet. Bei dieser Anordnung konnte ich einen lichtelektrischen Effekt nicht nachweisen. Ging ich mit der Nernstlampe näher an die Oberfläche heran, so gab die starke Erwärmung der Apparatur, besonders der Siegellackträger des Netzchens, zu erheblichen Störungen Anlaß. Ich versuchte dann eine „Uviollampe". Mit ihr konnte ich zwar näher an die Oberfläche herangehen, ohne eine zu große Erwärmung der Apparatur fürchten zu müssen. Trotzdem reichte aber die Intensität der Belichtung für eine Messung nicht aus.

6) Beim Quecksilber dagegen bildet sich nach den Versuchen von Poggendorff, S. 8, wahrscheinlich eine Oxydhaut.

7) Bericht d. Deutschen chem. Ges. **32.** 610. 1899.

8) Raehlmann, Bericht d. Deutschen phys. Ges. **5.** 330. 1903.

9) Michaelis, Virchows Archiv. **179.** 195. 1905.

10) Compt. rend. **106.** 1593. 1888.

11) Wied. Ann. **37.** 666. 1889.

12) Wied. Ann. **64.** 708. 1898.

13) Messungen bei hohen Spannungen müssen unberücksichtigt bleiben.

14) Wied. Ann. **37.** 666. 1889.

15) J. pr. Chem. (2) **25.** 431. 1882; Lottermoser, Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901.

16) Zeitschr. f. phys. Chemie. **29.** 531. 1899.

17) J. pr. Chem. (2) **27.** 320. 1882.

18) Compt. rend. **106.** 1593. 1888.

19) Zeitschr. f. phys. Chem. **48.** 385. 1904; vgl. auch Müller, Allgem. Chemie der Kolloide. Leipzig 1907.

20) Annalen d. Phys. (4) **2.** 359. 1900; Annalen d. Phys. (4) **28.** 485. 1909.

21) Phil. Mag. (6) **17.** 560. 1909.

22) Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17.** 549. 1905; **Smoluchowski**, Ann. d. Phys. (4) **21.** 756. 1906.

23) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 106; **Svedberg**, Zeitschr. f. Elektr. **12.** 853. 1906.

24) Beibl. **11.** 677; **13.** 998; **15.** 390.

25) Sitzungsber. d. Berl. Ak. 1890. 1239—56.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 6.

Über die Edersche Flüssigkeit II.[1])

Von

Chr. Winther.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

Mit 5 Figuren.

V. Geschwindigkeitsmessungen.

Die Messungen wurden im früher beschriebenen Apparate[2]) ausgeführt. Die optisch ganz gleichen Reagenzgläser — für die ganze Serie wurden dieselben Gläser benutzt — standen in mit Wasser gefüllten Lampenzylindern aus Jenaglas und wurden mit der Uviollampe (40 cm) belichtet.

Während dieser Versuchsserie wurde die Lampe durch einen Unfall vernichtet. Um sämtliche Versuche auf gleiche Einheit beziehen zu können, wurden dann mehrere Kontrollbestimmungen (mit Hilfe der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit) mit der neuen Lampe ausgeführt, wobei sich ergab, daß der Quotient der Intensitäten der

$$\frac{\text{alten Lampe}}{\text{neuen Lampe}} = 1{,}2$$

war. Für die mit der alten Lampe schon gemachten Versuchsreihen wurden dann die Belichtungszeiten mit 1,2 multipliziert, in eine Kurve eingezeichnet und auf die ursprünglichen Belichtungszeiten — welche während der ganzen Serie im wesentlichen gleich groß gehalten wurden — graphisch interpoliert. Die in der Weise umgerechneten Zahlenreihen sind in den Tabellen mit einem * bezeichnet.

Es wurden sowohl Versuche mit luftgesättigten Flüssigkeiten als auch nach vorheriger Behandlung mit gereinigtem Kohlendioxyd angestellt.

A. Versuche ohne Sauerstoff.

Die Mischungen wurden zwei Stunden hindurch mit dem durch Chromochlorid gereinigten Kohlendioxyd behandelt. Es wurden über-



all je 5 ccm Eisenchloridlösung mit je 10 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit vermischt.

Die Tabelle 1 enthält oben die in 5 ccm der Eisenlösung vorhandene Ferrichloridmenge in Mol $\times 10^{-6}$. Die erste Reihe gibt die Zeiten in Minuten, die übrigen die gefundenen Kalomelmengen in Milligrammen ausgedrückt.

Tabelle 1.

t	1a *0	3a 0,104	4a 0,414	5a 4,14	7a $103{,}6 \times 10^{-6}$ $FeCl_3$
0,5	—	—	—	31,6	—
1	5,2	12,2	40,6	42,8	—
2	9,5	27,4	52,3	60,7	11,1
4	17,6	43,2	70,8	(67,1)	13,9
7	25,0	58,2	75,9	82,9	18,6
11	33,3	68,8	86,1	88,5	20,8
16	41,6	76,7	92,9	—	23,8
22	—	—	—	—	26,6

Die Resultate sind in Figur 1 eingezeichnet. Die einzelnen Kurven sind mit den oben an der Tabelle verzeichneten Nummern bezeichnet.

B. Versuche mit Sauerstoff.

Die Versuchsanordnung war ganz wie oben, nur daß die Mischungen nicht mit Kohlendioxyd behandelt wurden. (Tabelle 2 und 2a.)

Tabelle 2.

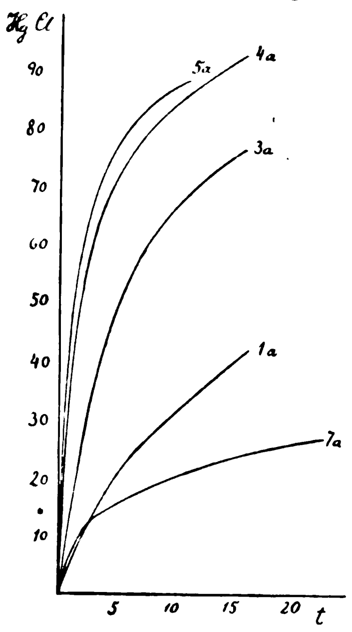
t	1 0	2 0,021	3 0,104	4 $*0{,}414 \times 10^{-6}$ $FeCl_3$
2	—	—	—	0,6
5	—	—	—	1,8
10	—	—	1,3	4,2
20	0,0	0,4	3,0	10,3
40	0,2	1,6	4,9	22,9
60	0,2	2,0	6,7	35,3
90	0,5	2,3	13,6	51,6
120	3,1	5,3	23,3	—
150	4,4	11,3	—	—
220	12,6	—	—	—

Die Zahlen der Tabelle 2 sind in Figur 2 und zum Teil (Kurve 4) auf Figur 3 eingezeichnet.

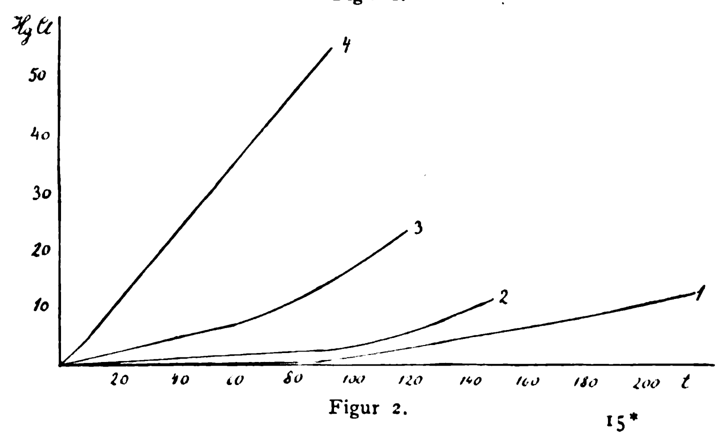
Tabelle 2a.

t	5 *4,14	6 *25,9	7 *103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
1	2,6	9,9	7,3
2	6,3	17,7	14,7
4	14,7	32,9	22,0
7	25,2	48,3	27,4
11	36,7	57,9	31,6
16	47,2	64,3	35,9
22	56,1	—	40,5

Die Zahlen der Tabelle 2a sind in Figur 3 eingezeichnet.



Figur 1.



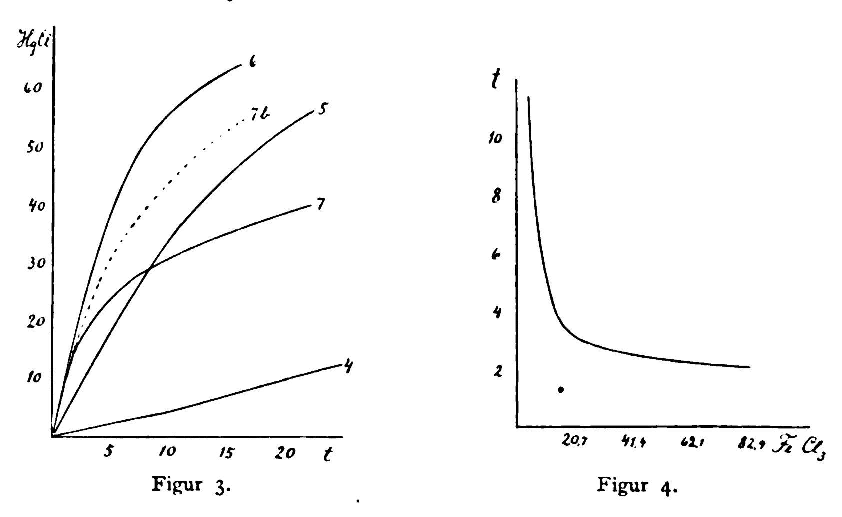
Figur 2.

C. Besprechung der Resultate.

Die Form der Geschwindigkeitskurve einer sauerstoff- und eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit hängt von drei wesentlichen Umständen ab:

1. Von der stetigen Abnahme der Konzentrationen der Merkuri- und Oxalationen. Diese Abnahme wird, wie gewöhnlich, eine gegen die Abszissenachse konkav gekrümmte Kurve ergeben, wie es die Figur 1 zeigt, wo der Einfluß des Sauerstoffs ausgeschlossen war.

2. Von der stetigen Abnahme der Sauerstoffmenge. Diese Abnahme kommt, wie ich früher nachgewiesen habe,[3]) dadurch zustande, daß das durch die Belichtung gebildete Ferrooxalat sich schnell wieder oxydiert.



Figur 3. Figur 4.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs wird durch die Länge der Induktionsperiode des Ferrioxalates gemessen. Wie ich früher nachgewiesen habe,[4]) nimmt diese Induktionsperiode mit abnehmender Eisenmenge sehr stark zu. Die Verhältnisse werden durch die Tabelle 3 (S. 201) und Figur 4 illustriert, wo die Eisenmengen als Abszissen, die Induktionsperioden als Ordinaten aufgezeichnet wurden. Die Zahlen sind der zuletzt zitierten Abhandlung entnommen.

3. Von der Bedeutung der Sauerstoffmenge für die Geschwindigkeit. Für die Lichtreduktion des Ferrioxalates ist die Sauerstoffmenge ohne nachweisbare Bedeutung.[5]) Dagegen übt sie einen sehr großen Einfluß auf die Geschwindigkeit des zweiten Teilprozesses, der Kalomelfällung, aus, indem der Sauerstoff, wie ich nachgewiesen

habe,[6]) bei relativ großen Eisenmengen eine beschleunigende, bei kleinen Eisenmengen eine sehr stark hemmende Wirkung ausübt. Es folgt davon, daß die allmähliche Abnahme des Sauerstoffs bei relativ stark eisenhaltigen Mischungen hemmend, bei eisenarmen Mischungen dagegen stark beschleunigend wirken muß. Dieser hemmende resp. beschleunigende Einfluß muß desto stärker hervortreten, je größer resp. kleiner die Eisenmenge ist. Dazwischen muß es eine bestimmte Eisenkonzentration geben, für welche der Sauerstoff ohne wesentliche Bedeutung ist, was sich dadurch zeigen muß, daß die Geschwindigkeitskurve der lufthaltigen Mischung mit derjenigen der luftfreien Mischung identisch wird.

Die Figuren 2 und 3 erläutern das hier Gesagte.

Fangen wir mit der stark eisenhaltigen Lösung 7 an. Wie ein Vergleich mit der Figur 1 es zeigt, wird die Geschwindigkeit durch die Anwesenheit des Sauerstoffs stark erhöht. Nach einiger Zeit nimmt aber die Geschwindigkeit ziemlich plötzlich ab und geht nachher mit gleichem, weit geringerem Werte weiter, wie ihn die sauerstofffreie Lösung (Figur 1) von Anfang an zeigt. Die Erklärung dieser Knicke ist einfach die, daß die in der Lösung vorhandene Sauerstoffmenge zu dieser Zeit verbraucht ist. Diese Schlußfolgerung wird zum Überfluß noch durch die folgende Versuchsreihe (Tabelle 4) bestätigt, wo die gleiche Lösung wieder belichtet wurde, nur mit dem Unterschiede, daß hier während der ganzen Belichtung ein Luftstrom durch die Mischungen geleitet wurde.

Tabelle 3.

$FeCl_3 \times 10^{-6}$ in 5 ccm	Induktionsperiode, Min.
82,9	2,0
41,4	2,5
20,7	3,0
16,57	3,5
8,29	6,5
5,52	10,0
4,87	10,5

Tabelle 4.

t	*7 b $103{,}6 \times 10^{-6}$ $FeCl_3$
1	9,7
2	15,8
4	26,6
7	37,0
11	45,5
16	54,5

Die Zahlen sind in Figur 3 eingezeichnet (punktierte Kurve). Sie zeigen, daß beim stetigen Zufuhr von Sauerstoff die Zersetzung mit seiner ursprünglichen Geschwindigkeit fortgeht, nur durch die Abnahme der Merkuri- und Oxalationen nach und nach etwas verlangsamt.

Der Sauerstoff ist in dieser Mischung nach 2,5 Minuten ver-

braucht (siehe Figur 3). Nach der Kurve der Induktionsperioden (Figur 4) würde eine gleich konzentrierte Mischung von Ammoniumoxalat und Ferrichlorid im Laufe von etwa 2,4 Minuten den Sauerstoff verbrauchen können. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Es liegt hier tatsächlich eine „negative Induktionsperiode“ der sauerstoffbeschleunigten Reaktion vor, welche ganz der gewöhnlichen Induktionsperiode der sauerstoffgehemmten Reaktionen entspricht.

Die Kurven 5 und 6 (Figur 3) zeigen einen solchen Knick nicht. Die Kurven ähneln in ihrem ganzen Verlauf den entsprechenden Kurven der Figur 1 vollständig, sind nur etwas niedriger gelegen. Der Sauerstoff hat somit nur schwach hemmende Wirkung, die aber nicht groß genug ist, um die Form der Kurven zu verändern. Die Erschöpfung des Sauerstoffs sollte hier (nach Figur 4 zu beurteilen) nach 12 resp. 2,6 Minuten geschehen, läßt sich aber nicht auf den Kurven nachweisen.

Kurve 4 (Figur 2 und 3) stellt sehr nahe eine gerade Linie dar. Beim Vergleich mit Figur 1 findet man eine ziemlich starke Sauerstoffhemmung. Wenn sie allein wirksam wäre, würde die stetige Abnahme des Sauerstoffs in eine gegen die Abszissenachse konvex gekrümmte Kurve resultieren. Die gleichzeitige Abnahme der Merkuri- und Oxalationen würde für sich allein die Kurve 4a (Figur 1) ergeben, die gegen die Abszissenachse konkav gekrümmt ist. In diesem Falle halten nun die beiden entgegengesetzten Wirkungen einander gerade die Wage. Wenigstens sehr nahe, denn in dem ersten Teil der Kurve findet sich eine Andeutung einer gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung; die Abnahme des Sauerstoffs ist anfänglich prozentisch gering und vermag erst später seine volle Wirkung auszuüben.

Diese anfängliche konvexe Krümmung finden wir im ausgesprochenen Maße bei den drei letzten Kurven 1, 2 und 3 (Figur 2). Bei diesen eisenarmen Mischungen ist die Sauerstoffhemmung überaus groß (vgl. Figur 1). Dagegen ist die anfängliche Abnahme der Merkuri- und Oxalationen sehr klein. Die allmähliche Abnahme des Sauerstoffs kann somit ungestört seine Wirkung entfalten. Eben weil die Hemmung so groß ist, erhält aber diese Abnahme vorerst keine besondere Bedeutung. Die übriggebliebenen Sauerstoffmengen sind stets im Verhältnis zur Eisenmenge so überwältigend groß, daß die Hemmung nur unwesentlich abnimmt. Erst wenn der Sauerstoff größtenteils verbraucht worden ist, treten normale Verhältnisse auf, und die Kurven beugen stark nach oben, weil die Wirkung

der Sauerstoffmenge weit mehr als die stets geringe Abnahme der Merkuri- und Oxalationen bedeutet.

Es liegt hier die von Eder[7]) beobachtete Induktionsperiode der Ederschen Flüssigkeit vor. Eder faßt die Induktionsperiode als die Zeit auf, während welcher die Mischung mit Kalomel gesättigt wird, und belichtet deshalb immer seine Photometerflüssigkeit, bis sie sich „deutlich und stark trübt“, wonach sie filtriert und im Dunkeln aufbewahrt wurde.

Daß diese Induktionsperiode aber nicht dazu benutzt wird, die Flüssigkeit mit Kalomel zu sättigen, wird durch die Beobachtung bewiesen, daß im obigen Versuch mit der reinsten, lufthaltigen Ederschen Flüssigkeit (Tabelle 2, Spalte 1) eine deutliche Trübung, also Ausscheidung von Kalomel, schon nach 8 Minuten eintrat, wogegen die Induktionsperiode erst nach mindestens 90 Minuten beendet war.

Die obigen Versuche und Schlußfolgerungen, welche auf meine früheren Beobachtungen gegründet sind, zeigen aber, daß die Induktionsperiode eine ganz andere Ursache hat. Es ist die Zeit, während welcher der gelöste Sauerstoff größtenteils verbraucht wird.

Die Induktionsperiode der Ederschen Flüssigkeit hat somit ganz dieselbe Ursache wie diejenige der Chlorwasserstoffbildung und der übrigen Photochlorierungen,[8]) und diejenige der Zersetzung des Ferrioxalates.[9])

VI. Die Sauerstoffhemmung.

Die Tabellen 5 und 6 enthalten die Quotienten aus den gleichzeitig gebildeten Kalomelmengen für je zwei verschiedene Eisenmengen. Die Zahlen sind aus denjenigen der Tabellen 1—2a berechnet; die dabei benutzten Zahlen für $0{,}414 \times 10^{-6}$ sind graphisch interpoliert. Die erste Reihe enthält die entsprechenden Zeiten; obenan stehen die Eisenmengen der paarweise verglichenen Mischungen.

Tabelle 5. Versuche ohne Sauerstoff.

t	$\frac{4{,}14}{0{,}414}$		$\frac{0{,}414}{0{,}104}$		$\frac{0{,}104}{0}$	
1	1,05	1,1 (Mittel aus 1–11)	3,3	2,3 (Mittel aus 1–4)	2,3	2,5 (Mittel aus 1–7)
2	1,16		1,9		2,9	
4	(0,95)		1,6		2,5	
7	1,09		1,4		2,3	
11	1,03		1,3		2,1	
16	—		1,2		1,8	

Es sind nur die Anfangsgeschwindigkeiten zu Mittelwerten vereinigt worden, weil späterhin die sehr verschiedene Abnahme der Merkuri- und Oxalationen und des Sauerstoffs jeden Vergleich unmöglich macht.

Tabelle 6.

Versuche mit Sauerstoff.

t	$\frac{4,14}{0,414}$	t	$\frac{0,414}{0,104}$	$\frac{0,104}{0}$
1	8	10	3,5	—
2	10	20	3,5	—
4	11 } 9	40	5	24
7	9	60	5 } 4	32 } 27
11	8	90	4	26
16	6	120	—	7
22	5			

Setzt man die Geschwindigkeit der empfindlichsten der hier untersuchten Lösungen, nämlich die Mischung mit $4,14 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ ohne Sauerstoff, gleich 1000, so erhält man für die luftfreien Lösungen die in der zweiten Reihe der Tabelle 7 enthaltenen Vergleichszahlen. Um auch die lufthaltigen Lösungen in diesen Vergleich hineinziehen zu können, benutzt man am besten die Beobachtungen über die Mischungen mit $0,104 \times 10^{-6}$ $FeCl_3$. Pro 1 Minute erhält man hier für die sauerstofffreie Lösung (Tabelle 1) die Werte

1,16; 1,30; 1,03; 0,79; 0,60; 0,46,

deren drei ersten das Mittel 1,16 geben. Die lufthaltige Lösung (Tabelle 2) gibt in gleicher Weise die Werte

0,012; 0,015; 0,012; 0,011; 0,014; 0,018,

deren fünf ersten das Mittel 0,013 geben. Das Verhältnis der beiden Mittelwerte ist gleich 90. Mit Hilfe dieser Reduktionsfaktoren und der Tabelle 6 ist dann die dritte Reihe, und aus der zweiten und

Tabelle 7.

$FeCl_3 \times 10^{-6}$	ohne Sauerstoff	mit Sauerstoff	Quotient
4,14	1000	158	6,3
0,414	910	18	52
0,104	400	4,4	90
0	160	0,16	1000

dritten Reihe die in der vierten Reihe der Tabelle 7 eingeführten Quotienten berechnet worden. Die erste Reihe enthält die entsprechenden Eisenmengen.

Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs nimmt somit bei abnehmender Eisenmenge sehr stark zu.

Nun wird die Lichtreduktion des Ferrioxalates vom Sauerstoff nicht in nachweisbarem Maße beeinflußt.[5]) Die ganze Sauerstoffhemmung muß somit auf die Kalomelfällung kommen. Es stimmt dies sehr gut mit den früher veröffentlichten Beobachtungen über die Kalomelfällung[6]) überein, wo nachgewiesen wurde, daß diese Kalomelfällung eben in den schwach eisenhaltigen Mischungen vom Sauerstoff sehr stark gehemmt wird. Je mehr Eisen vorhanden ist, desto kleiner wird diese Hemmung, um bei sehr großen Eisenmengen in einer Beschleunigung durch Sauerstoff überzugehen. Ganz dasselbe zeigt sich auch beim Lichtprozeß, wie die Zahlen und Kurven für die Mischung mit $103{,}6 \times 10^{-6}$ $FeCl_3$ (Tabelle 3) es zeigen.

Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der schnellsten und der langsamsten Mischung ist nach Tabelle 7 gleich 8000 : 1.

VII. Die Edersche Flüssigkeit als Aktinometerflüssigkeit.

Die in dem vorhergehenden Abschnitte und der ersten Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen zwingen dazu, die Frage nach der Verwendbarkeit der Ederschen Flüssigkeit als Aktinometerflüssigkeit zu diskutieren.

In der ersten Abhandlung wurde schon die Frage untersucht, wie die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit von der Reinheit der Präparate abhängt. Es wurde dabei gefunden, daß die Empfindlichkeit durch einfaches Umkristallisieren auf $^1/_9$ ihres Wertes herabgesetzt werden konnte.

Um eine Übersicht darüber zu gewinnen, wie es mit den tatsächlich benutzten Präparaten steht, habe ich verschiedene Handelspräparate einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die untersuchten Präparate waren die folgenden:

Quecksilberchlorid.

Nr.	Handelsname	Bezugsquelle
I.	Quecksilberchlorid	Kahlbaum.
II.	„ (original)	Kahlbaum.
III.	Hydrarg. bichlor. corr. pulv.	Merck.
IV.	„ „ „ recryst. Ph. Jap.	Merck.
V.	„ „ „ puriss. pro analysi	Merck.



Ammoniumoxalat.

Nr.	Handelsname	Bezugsquelle
I.	Oxalsaures Ammonium, gereinigt	Kahlbaum.
II.	„ „ .	
III.	Ammonium oxalicum, purum	Merck.
IV.	„ „ , puriss.	
V.	„ „ , „ pro analysi	

Mit diesen Präparaten wurden Lösungen von den gewöhnlichen Konzentrationen hergestellt und die Lösungen in die gewöhnlichen Verhältnisse vermischt. Die sodann dargestellten Ederschen Flüssigkeiten wurden dann gleichzeitig mit zerstreutem Tageslichte belichtet.

Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen (8 u. 9) enthalten, welche ohne Kommentar verständlich sein werden.

Tabelle 8.

$HgCl_2$ Nr.	NH_4-oxalat Nr.	mgr HgCl
I	I	45,3
II	II	23,6
III	III	31,1
IV	IV	25,4
V	V	16,5

Tabelle 9.

$HgCl_2$ Nr.	NH_4-oxalat Nr.	mgr HgCl
I	II	18,1
II	I	58,2
III	IV	28,7
III	V	19,6
IV	IV	21,4
V	III	36,0

Die Versuche zeigen zur Genüge, daß die Reinheit der verwendeten Präparate von entscheidender Bedeutung ist. Die Lichtempfindlichkeit kann in extremen Fällen auf weniger als ein Drittel seines Wertes sinken. Weiter sieht man, durch Vergleich der Tabellen 8 und 9, daß die Empfindlichkeit besonders mit dem Ammoniumoxalat variiert, daß es also speziell dieses Präparat ist, das die Unreinigkeiten enthält.

Es versteht sich aber von selbst, daß die Verunreinigungen, auf welche es hier ankommt, so überaus gering sind, daß sie für jede sonstige Verwendung der betrachteten Präparate ohne irgendwelche Bedeutung sind.

Die verschiedenen Beobachter, welche die Edersche Flüssigkeit für aktinometrische Zwecke benutzt haben, sind mit dieser Fehlerquelle nicht bekannt gewesen und konnten sie deshalb auch nicht berücksichtigen. Die Messungen verschiedener Beobachter — und

wohl auch diejenigen desselben Beobachters zu verschiedenen Zeiten — sind deshalb nicht vergleichbar, da man nicht voraussetzen kann, daß sie alle genau die nämlichen Präparate benutzt haben.

Wenn es nun aber auch gelingen sollte, Präparate von genau gleichen Reinheitsgraden zu jeder Zeit darzustellen, was wohl wegen den außerordentlich kleinen Mengen der maßgebenden Unreinigkeiten [10]) als nicht durchführbar erscheint, so wäre die Sache jedoch nicht damit gerettet. Als zweiter, sehr wichtiger Faktor kommt dann der Sauerstoffgehalt der Lösung hinzu. Es ist offenbar gar nicht gleichgültig, ob die Lösungen frisch dargestellt oder alt sind, ob sie warm oder kalt hergestellt worden sind, ob sie in einer gefüllten oder einer teilweise leeren Flasche gestanden haben. Als Mittel gegen diesen Fehler ist von anderer Seite [11]) empfohlen worden, einen Strom atmosphärischer Luft oder eines indifferenten Gases während der Belichtung durch die Lösung zu leiten. Der erste Alternativ würde den Vorteil ergeben, daß dann die von Eder gegebene Korrektionstabelle [12]) brauchbar würde, was sonst (beim ruhigen Stehen) nicht der Fall ist, weil die Korrektionstabelle mit Hilfe frischer Lösungen dargestellt worden ist, während die arbeitende Edersche Flüssigkeit einen allmählich abnehmenden Sauerstoffgehalt aufweist. Das Durchleiten eines indifferenten Gases (H_2, CO_2) scheint an der Schwierigkeit zu scheitern, dieses Gas stets rein, d. h. mit dem gleichen, minimalen Sauerstoffgehalt, [13]) zu erzeugen.

Diese verschiedenen Umstände verhindern die Anwendung der Ederschen Flüssigkeit in seiner gewöhnlichen Form als exakte Aktinometerflüssigkeit, wozu sie sich sonst besonders gut eignet, namentlich wenn man das Kalomel maßanalytisch bestimmt.

Durch eine kleine Änderung der Zusammensetzung der Lösung kommt man aber über diese Schwierigkeiten hinaus. Man hat nur so viel Eisenchlorid (oder vielleicht ein anderes, besser definiertes Ferrisalz) zuzusetzen, daß die ursprünglichen Unreinigkeiten der benutzten Präparate im Verhältnis dazu unendlich klein werden. Man erreicht dazu noch den Vorteil, daß die Flüssigkeit erheblich lichtempfindlicher als die ursprüngliche Edersche Flüssigkeit wird.

Wenn der Präparatenfehler sodann überwunden worden ist, läßt sich der Sauerstoffehler durch stetiges Durchleiten von Luft beseitigen. Übrigens ist ja der Sauerstoffehler an sich für die hier vorgeschlagenen eisenhaltigen Mischungen weit geringer als für die gewöhnliche Edersche Flüssigkeit. Es wäre zudem möglich, daß

man eine solche Mischung finden konnte, daß der Einfluß des Sauerstoffs ein Minimum wäre, wodurch das Durchleiten von Luft entbehrlich sein würde. Nach den früher veröffentlichten Versuchen[14]) läßt sich ein solches Verhältnis etwa für die Mischung 2 Volumen Edersche Flüssigkeit + 1 Volumen einer 0,015-molar. Eisenchloridlösung (oder eine äquivalente Lösung eines anderen Ferrisalzes) voraussehen.

Die Geschwindigkeitskurven solcher Mischungen verlaufen aber, wegen der stetigen Abnahme der Merkuri- und Oxalationen, nicht geradlinig, sondern gegen die Abszissenachse konkav gekrümmt, wodurch eine Korrektionstabelle notwendig wird. Für viele Zwecke dürfte daher die Mischung von 2 Volumen Edersche Flüssigkeit und 1 Volumen einer 0,000083-molar. Eisenchloridlösung brauchbar sein. Wie die Figuren 2 und 3 (Kurve 4) zeigen, verläuft nämlich die Zersetzung dieser Mischung beim ruhigen Stehen auf weite Strecken der Zeit proportional, wodurch jede Korrektion entbehrlich wird.

Übrigens beabsichtige ich, die ganze Frage der Verwendbarkeit der Ederschen Flüssigkeit für aktinometrische Zwecke in einer späteren Veröffentlichung auf breiterer Basis wieder aufzunehmen.

VIII. Die spektrale Empfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit und des Ferrioxalates.

Über die in der Überschrift genannten Verhältnisse liegen nur sehr wenige Versuche vor. Für die Edersche Flüssigkeit hat Eder[15]) gezeigt, daß das Empfindlichkeitsmaximum im Ultraviolett liegt, indem ein Chininsulfatfilter den größten Teil der wirksamen Strahlen wegnimmt, ein Korallinfilter überhaupt alles wirksame Licht absorbiert. Das Ferrioxalat ist wesentlich nur auf Papier, also in sehr großer Konzentration, untersucht worden, zudem nur für Mischungen mit sehr großem Eisengehalt. Für diese Mischungen hat sich ergeben, daß das Maximum im sichtbaren Spektrum, im Blau und benachbarten Violett liegt.[16])

Meine diesbezüglichen Versuche wurden derart ausgeführt, daß die reinste oder eisenhaltige Edersche Flüssigkeit oder die Mischungen von Eisenchlorid und Ammoniumoxalat in genau gleichen Reagenzgläsern hinter Flüssigkeitsfiltern mit Uviollicht belichtet wurde. Die Filter wurden in Lampenzylinder aus Jenaglas gefüllt, in deren Mitte die Reagenzgläser befestigt wurden. Die Dicke der Filterschicht betrug 1,5 cm.

Als Flüssigkeitsfilter kamen zur Verwendung:

1. Reines Wasser.
2. Chininsulfatlösung, 4 prozentige (Chinin I).
3. „ 0,5 „ (Chinin II).
4. 1,5 g krist. Kupfersulfat, eben mit Ammoniak übersättigt, in 100 ccm (Blau).
5. 50 g krist. Kupferchlorid in 100 ccm (Grün).

Die Lichtdurchlässigkeit der Filter wurde mit Hilfe eines Kalkspatspektrographen photographisch bestimmt. Es ergab sich folgendes.

1. Wasser. Läßt λ 579—365 vollständig durch; außerdem λ 334 (etwas geschwächt) und λ 313 (stark geschwächt).
2. Chinin I. Läßt λ 579—436 durch.
3. Chinin II. Läßt λ 579—405 durch; die blaue Linie 436 und die violetten Linien bei 405 sind ein wenig geschwächt.
4. Blau. Läßt λ 436 und λ 405 durch, beide ein wenig geschwächt; außerdem λ 365 (stark geschwächt).
5. Grün. Läßt die gelbgrüne Linie λ 546 und die schwache grüne Linie λ 492 durch.

Die durch das Grünfilter gehenden Lichtstrahlen gaben in keinem der untersuchten Fälle meßbare Wirkungen, weshalb diese Beobachtungen in den Tabellen nicht aufgenommen sind.

Die Edersche Flüssigkeit wurde sowohl in sauerstoffhaltigem als auch in sauerstofffreiem Zustande untersucht, das Ferrioxalat nur in sauerstofffreiem Zustande, also nach zweistündigem Durchleiten von gereinigtem Kohlendioxyd. Die Versuchstechnik war übrigens genau der früher mehrmals beschriebenen nachgebildet (Tabellen 10—12).

Tabelle 10.

Edersche Flüssigkeit, lufthaltig.

Filter	0	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	9,1	30,7	27,3	35,3	30,5
Chinin I	0,4	0,0	1,3	3,8	16,6
Chinin II	0,9	1,4	2,6	8,1	22,7
Blau	0,9	3,0	6,5	16,7	25,6

Tabelle 11.

Edersche Flüssigkeit, sauerstofffrei.

Filter	0	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	17,8	34,9	44,0	33,3	29,9
Chinin I	1,4	4,4	11,1	11,0	18,6
Chinin II	2,7	7,0	15,9	18,5	23,0
Blau	5,7	21,7	26,5	24,1	22,9

Tabelle 12.

Ferrioxalat, sauerstofffrei.

Filter	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	7,1	38,7	23,5	11,7
Chinin I	0,0	3,5	2,5	4,6
Chinin II	0,2	8,4	6,4	6,1
Blau	0,9	15,2	11,4	9,1

Der besseren Übersicht wegen sind in den folgenden Tabellen (10a—12a) die Quotienten aus den gefundenen Kalomelmengen gegen den hinter dem Wasserfilter gefundenen Wert aufgeführt.

Tabelle 10a.

Edersche Flüssigkeit. lufthaltig.

Filter	0	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Chinin I	0,04	0,00	0,05	0,11	0,54
Chinin II	0,09	0,04	0,10	0,23	0,74
Blau	0,09	0,10	0,24	0,47	0,82

Tabelle 11a.

Edersche Lösung, sauerstofffrei.

Filter	0	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Chinin I	0,08	0,13	0,25	0,33	0,62
Chinin II	0,16	0,20	0,36	0,56	0,77
Blau	0,32	0,62	0,60	0,73	0,77

Tabelle 12a.

Ferrioxalat, sauerstofffrei.

Filter	0,414	4,14	25,9	103,6 × 10^{-6} $FeCl_3$
Wasser	1,00	1,00	1,00	1,00
Chinin I	0,00	0,09	0,11	0,39
Chinin II	0,03	0,22	0,27	0,52
Blau	0,13	0,39	0,49	0,78

Die Tabellen zeigen, daß das Empfindlichkeitsmaximum bei eisenarmen Mischungen überall entschieden im Ultraviolett liegt. Bei Zunahme des Eisengehaltes rückt die Empfindlichkeit ins sichtbare Spektrum hinein; bei relativ großen Eisenmengen liegt auch das Empfindlichkeitsmaximum im sichtbaren Gebiet.

Vergleicht man näher die beiden Tabellen über die Edersche Flüssigkeit, so zeigt sich die von vornherein unerwartete Tatsache, daß das Entfernen des Sauerstoffs die Empfindlichkeitskurve ziemlich stark verschiebt. Auf die Ursache dieser Erscheinung werde ich erst später in anderem Zusammenhange näher eingehen. Sie sei hier nur wegen seiner Bedeutung für den folgenden Abschnitt erwähnt.

Zwischen den Zahlen für Ferrioxalat und denjenigen der gleich eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeiten (Tabelle 10a) herrscht eine allgemeine Übereinstimmung, die aber im einzelnen etwas getrübt ist. Dies darf wohl kaum anders erwartet werden. Das sauerstofffreie Ferrioxalat wird nach dem Belichten mit $^1/_3$ Volum sauerstoffhaltiger Quecksilberchloridlösung versetzt; der Sauerstoffgehalt der Mischung, in welcher das Kalomel ausfällt, ist somit hier überall gleich, nämlich etwa $^1/_4$ desjenigen einer luftgesättigten Mischung gleicher Zusammensetzung. Die arbeitende Edersche Flüssigkeit ist auch, wie es früher nachgewiesen wurde, mehr oder weniger sauerstofffrei. Der jeweilige Sauerstoffgehalt hängt aber, außer von der Belichtungszeit (oder Intensität), auch in hohem Maße vom Eisengehalt ab. Auch bei gleichem Kalomelwert sind somit die Sauerstoffmengen je nach dem Eisengehalt sehr verschieden. Wie es schon oben dargelegt wurde, hängt aber die Empfindlichkeitskurve vom Sauerstoffgehalt ab. Man darf sich somit nicht darüber wundern, daß die Übereinstimmung der Tabellen 10a und 12a nicht ins Einzelne geht; die tatsächlich vorhandene allgemeine Übereinstimmung ist aber als ein Zeichen dafür anzusehen, daß die Empfindlichkeitskurve der Ederschen Mischung wesentlich nur von seinem Eisengehalt abhängt.

(Fortsetzung folgt in Heft 7.)



Über die Absorptionsspektren der Nitrate.

Von

Konrad Schaefer.

Mit 28 Figuren.

I. Einleitung.

Während man früher annahm, daß die Absorptionsspektren eine unveränderliche Eigenschaft der Stoffe seien, zeigten bald Messungen mit verfeinerten Hilfsmitteln, daß das Absorptionsspektrum eines Stoffes oft veränderlich ist, je nach den Umständen, unter denen die Untersuchung vorgenommen wird. In vielen Fällen änderten sich die Spektren bei der Auflösung, bei Änderungen der Konzentration, des Lösungsmittels, der Temperatur, in anderen Fällen wurde eine auffällige Beständigkeit beobachtet.

Trotzdem ein außerordentlich umfangreiches Beobachtungsmaterial vorliegt, ist es nur in wenigen Fällen gelungen, die Gesetzmäßigkeiten aufzuweisen, welche die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von bestimmten physikalisch-chemischen Zuständen und Eigenschaften beherrschen.

An erster Stelle sind hier die Untersuchungen Ostwalds:[1]) „Über die Farbe der Ionen" zu nennen; die zahlreichen Messungen bewiesen, daß alle Salze mit gemeinsamen farbigem Ion bei genügender Verdünnung identische Absorptionsspektren geben, wie auch das andere Ion beschaffen ist, vorausgesetzt natürlich, daß es farblos ist.

Die Richtigkeit dieses Satzes ist vielfach bestritten worden,[2]) doch scheinen alle experimentellen Tatsachen, welche zur Widerlegung der Ostwaldschen Ansichten angeführt werden, der überzeugenden Beweiskraft zu entbehren.[3])

Die Untersuchungen Ostwalds waren lediglich in der Absicht unternommen worden, die Dissoziationstheorie von Arrhenius zu stützen; hierbei konnten die chemischen Eigenschaften der farbigen Ionen unberücksichtigt bleiben.

Ungeklärt blieb auch die Tatsache, daß manche Salze bei der Verdünnung ihre Farbe ändern, andere nicht.

Hier zeigte Hantzsch,[4]) daß diejenigen farbigen Komplexe, welche im Sinne der Wernerschen Theorie[5]) koordinativ gesättigt sind, eine bedeutende Beständigkeit der Absorptionsspektren zeigen, gleichgültig, ob der farbige Komplex als Teil des undissoziierten Moleküls oder als Ion vorliegt. Den Versuchen, die Änderung der Farbe auf physikalische Ursachen zurückzuführen, stellte Hantzsch eine chemische Theorie der Körperfarbe gegenüber. Hiernach sind alle Änderungen der Farbe in letzter Instanz chemischen Ursprungs; ja es läßt sich umgekehrt aus der Beständigkeit oder der Veränderlichkeit der Absorptionsspektren eines farbigen Komplexes ein Schluß auf seinen Sättigungsgrad ziehen.

Zahlreiche andere Hypothesen, welche sich auf vorliegende Fragen beziehen, können hier übergangen werden; es möge der Hinweis auf die umfassende Zusammenstellung in Kaysers Handbuch genügen.

Bei allen Erklärungsversuchen lassen sich zwei Richtungen deutlich unterscheiden; einmal wird eine Beziehung zu physikalischen Ursachen behauptet, in andern Fällen werden chemische Einflüsse angenommen.

Für diese Unklarheit ist wohl in erster Linie der Umstand verantwortlich zu machen, daß es meist schwierig, wenn nicht unmöglich ist, in einem so komplizierten System, wie es eine Lösung darstellt, physikalische und chemische Ursachen scharf zu trennen; jede Änderung einer Eigenschaft beeinflußt gleichzeitig verschiedene andere Eigenschaften.

Den meisten Erfolg dürften systematische Untersuchungen solcher farbigen Komplexe zeigen, welche bei einfachstem Bau eine möglichst große chemische Beständigkeit besitzen.

Unter diesen Stoffen werden wieder jene den Vorzug verdienen, welche selektiv absorbieren; endlich ist es erwünscht, daß diese selektive Absorption im kurzwelligen Bereich des Spektrums stattfindet, weil es nach den Untersuchungen von Hartley, Baly u. a. den Anschein hat, als ob chemische Vorgänge und Zustände im Ultraviolett am reinsten und empfindlichsten registriert würden.

Aus diesen Gründen schien mir eine erneute Untersuchung des Komplexes NO_3 angezeigt. Die anorganischen Nitrate besitzen wegen der bedeutenden Elektroaffinität des NO_3-Ions ein sehr normales Verhalten. Saure und basische Nitrate sind selten; die Neigung zur Komplexbildung ist besonders gering. Dann sind die meisten

Nitrate leicht löslich, was für die Untersuchung weiter Konzentrationsbereiche wünschenswert ist. Ferner krystallisieren verschiedene Nitrate ohne Krystallwasser in gut ausgebildeten Krystallen, wodurch auch ihre optische Untersuchung in festem Zustande ermöglicht wird.

Endlich liegen schon Untersuchungen über Nitrate, besonders von Hartley vor; ihre Ergebnisse werden von Hartley, Baly, Kayser u. a. als ein schwerwiegender Beweis gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie angeführt und rechtfertigen daher eine erneute Prüfung der einschlägigen Verhältnisse.

II. Allgemeiner Teil.

Bevor die Absorptionserscheinungen bei den Nitraten dargestellt werden, möge eine kurze allgemeine Erörterung der Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und den physikalisch-chemischen Zuständen bei den Lösungen von Salzen vorausgehen.

Das Gesetz von Beer.

Die Abhängigkeit der Absorptionsspektren eines Stoffes von der Konzentration seiner Lösung ist oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Da die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auf die Voraussetzung gegründet ist, daß bei Änderungen der Konzentration der absorbierende Komplex unverändert bleibt, so werden vergleichende Untersuchungen der optischen Eigenschaften und der physikalisch-chemischen Zustände der Lösungen einerseits einen tieferen Einblick in die Natur des farbigen Komplexes erwarten lassen, andererseits können die Absorptionserscheinungen die Grundlage einer Kritik der gegenwärtigen Theorien der Lösungen bilden.

Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz können durch zahlreiche Umstände bedingt sein.

Wenn der farbige Komplex als Ion ein anderes Absorptionsspektrum hat, als im undissoziierten Molekül, so muß jede Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes eine Veränderung der Absorptionsspektren und damit eine Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bewirken.

Die Komplexbildung ist in vielen Fällen als Ursache optischer Verschiedenheiten erkannt worden; daher wird jede Änderung des Grades der Komplexbildung Abweichungen vom Beerschen Gesetz zur Folge haben können, mögen hierbei Molekülaggregate, komplexe



Ionen oder Komplexe mit dem Lösungsmittel (Hydrate, Alkoholate usw.) in Frage kommen.

Auch hydrolytische Spaltungen sowie die Bildung kolloidaler Lösungen werden zu berücksichtigen sein.

Besondere Bedeutung kann die Prüfung des Beerschen Gesetzes dann haben, wenn in der Lösung zwei tautomere Formen vorhanden sind. Meist wird eine Änderung der Konzentration eine Verschiebung des Gleichgewichts bedingen. Wenn die beiden tautomeren Formen optisch verschieden sind, so läßt sich auch die Änderung des Gleichgewichts optisch verfolgen.

Eine andere Deutung müssen diese Abweichungen vom Beerschen Gesetz dann finden, wenn man mit Baly und Desch[6]) annimmt, daß bei tautomer reagierenden Stoffen nicht zwei farbige Formen anzunehmen sind, sondern daß vielmehr in jedem Molekül, welches tautomer reagieren kann, ein Schwingungszustand vorhanden ist, welcher dasselbe Molekül abwechselnd beide tautomeren Zustände annehmen läßt. Dieser Schwingungszustand (Umwandlungsvorgang, Valenzwechsel) soll das Moment sein, welches auch die selektive Absorption verursacht.

Jene Umwandlungsgeschwindigkeit wird in vielen Fällen durch Säuren abgeschwächt und durch Basen erhöht, und entsprechend wird die Absorption geringer oder stärker. Bei einer Veränderung der Konzentration wird der Einfluß der Säuren, bzw. Basen auf den Schwingungszustand verändert, wodurch die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes zu erklären ist.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Dissoziation.

In dem Dissoziationsschema eines binären Salzes

$$\underset{*}{A}B \rightleftarrows \underset{*}{A'} + B'$$

möge A einen Komplex mit bestimmter Absorption bedeuten, während B vorläufig als durchlässig angenommen werden soll.

Der Schwingungszustand in A, auf welchen die Absorption zurückzuführen ist, kann bei dem undissoziierten Molekül AB durch B beeinflußt werden oder nicht. Im ersten Falle wird das undissoziierte Molekül AB eine andere Farbe haben als das Ion A, während im zweiten Falle eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts keine Änderung der Absorptionsspektren bewirkt.

Es dürfte vorläufig nicht möglich sein, vorauszusehen, unter welchen Umständen eine Beeinflussung von *A* durch *B* erfolgt, so lange wir keinen Einblick in den Schwingungsmechanismus selbst besitzen. Wahrscheinlich ist die räumliche Lage des Schwingungszentrums in *A* von Bedeutung; ferner wird auch die Beeinflußbarkeit der Schwingungen je nach ihrer Intensität verschieden sein, und endlich scheint auch die Atomaffinität zwischen *A* und *B* sowie die Art der Bindung wichtig zu sein.

Es ist daher selten möglich, die Absorptionserscheinungen als Beweismittel für oder gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie heranzuziehen. Die Unveränderlichkeit der Absorptionsspektren bei der Verdünnung beweist nichts gegen die Dissoziationstheorie, und die Veränderlichkeit des Spektrums kann oft auf andere Vorgänge bei der Verdünnung zurückgeführt werden. Nur in den vermutlich seltenen Fällen, wenn das Absorptionsspektrum des Ions beträchtlich von dem des undissoziierten Moleküls verschieden ist und keine Komplikation durch Hydratation, Komplexbildung, Hydrolyse usw. vorliegt, könnte eine Parallelität zwischen Verschiebung des Dissoziationsgrades und Veränderung des Spektrums erwartet werden. Vorläufig läßt sich nur feststellen, daß alle Absorptionserscheinungen so erklärt werden können,[7]) daß sie mit der Dissoziationstheorie im Einklange stehen.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Komplexbildung.

Zu den Ursachen, welche die Absorption eines Stoffes bei der Auflösung und Verdünnung bedeutend verändern können, gehören jedenfalls die Affinitätskräfte zwischen dem gelösten Stoffe und dem Lösungsmittel.[8]) Derartige Affinitätskräfte müssen wohl bei jedem Lösungsvorgang angenommen werden, doch wird ihre Größe je nach dem Sättigungsgrade des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsmittels bedeutend verschieden sein. In manchen Fällen führen die Restaffinitäten zur Bildung von Hydraten, Alkoholaten usw.; stets wird man aber annehmen müssen, daß sich zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels Kraftfelder ausbilden, deren Stärke den Schwingungszustand im farbigen Komplex beeinflussen kann.

Bei dieser Auffassung ist die Annahme naheliegend, daß bei der Lösung gesättigter Komplexe die Affinitätskräfte verhältnismäßig

am schwächsten sind, und die von Hantzsch entwickelte Theorie der optischen Konstanz koordinativ gesättigter Komplexe konnte in zahlreichen Fällen bestätigt werden. Allerdings ist zu vermuten, daß auch bei den gesättigten Komplexen die Affinitätskräfte zwischen ihnen und dem Lösungsmittel nicht ganz wirkungslos bleiben, doch sind diese Effekte von viel geringerer Größenordnung.

Der Schluß von der optischen Konstanz eines Stoffes auf seinen Sättigungsgrad scheint in vielen Fällen berechtigt, aber nicht immer zwingend zu sein.[9]) Hier kommt noch die Beeinflußbarkeit jenes Schwingungszustandes, der die Absorption hervorruft, in Betracht.

Die Autokomplexbildung in Lösungen dürfte nach ähnlichen Gesichtspunkten zu bewerten sein, wie die Komplexbildung mit dem Lösungsmittel. Auch hier werden die gesättigten Komplexe optisch das normalste Verhalten zeigen.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Lösungsmitteln.

Die Ausführungen über den Einfluß der Komplexbildung in Lösungen gelten im erweiterten Sinne auch für verschiedene Lösungsmittel. Je nach der Natur des Lösungsmittels sind die Affinitätskräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel verschieden, wodurch auch Verschiedenheiten in der Stärke des Kraftfeldes, in welchem die Schwingungen stattfinden, gegeben sind. Hier liegt es ebenfalls schon im Begriff des gesättigten Komplexes begründet, daß er nur durch geringe Affinitätskräfte mit den Molekülen des Lösungsmittels verbunden ist, womit sein normales Verhalten erklärt scheint.

Ein Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist zwar mit Sicherheit anzunehmen, scheint aber meist gering zu sein. Wenigstens zeigen viele gesättigte Komplexe dieselben Absorptionserscheinungen in verschiedenen Lösungsmitteln; wohl in allen Fällen, in denen ein größerer Einfluß des Dielektrikums angegeben wird, kann man auch chemische Momente als möglich, wenn nicht wahrscheinlich, betrachten.

Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Temperatur.

Eine Entscheidung, wie der Einfluß der Temperatur auf die Absorption von Lösungen zu deuten ist, bietet besondere Schwierig-

keiten. Fast immer ist mit einer Änderung der Temperatur eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in der Lösung verbunden und es ist fraglich, welcher Einfluß diesen sekundären Erscheinungen zuzumessen ist. Wenn eine Temperaturverschiebung keine chemische Änderung des farbigen Komplexes hervorruft, scheint das Spektrum ziemlich beständig zu bleiben. Trotzdem sind oft auch bei gesättigten Komplexen kleine Verschiebungen oder Verbreiterungen der Banden wahrzunehmen, so daß die Vermutung naheliegt, daß diese Abweichungen in einer Änderung der Eigenschaften des Lösungsmittels zu suchen sind.

Eine prinzipielle Verschiedenheit, auf die schon Hartley[10]) hingewiesen hat und die ich bei meinen Messungen bestätigen konnte, besteht scheinbar für die selektive und die allgemeine Absorption bei Änderungen der Temperatur. Die allgemeine Absorption nimmt fast immer mit steigender Temperatur zu, während eine solche Regelmäßigkeit für die selektive Absorption nicht besteht. So ändert sich zum Beispiel bei einigen Nitraten die selektive Absorption nicht meßbar bei großen Temperaturintervallen, während die allgemeine Absorption mit steigender Temperatur beträchtlich wächst. Dies legt die Vermutung nahe, daß selektive und allgemeine Absorption auf verschiedenartige Erscheinungen zurückzuführen sind.

Die Absorptionsspektren in Lösungen von Salzen mit farbigem Anion und farbigem Kation.

Bisher wurde die Annahme gemacht, daß der Komplex B des Salzes AB keine Absorption ausübt. Dieser Fall ist besonders für den kurzwelligen Teil des Spektrums seltener realisierbar, als meist angenommen wurde. Im Verlaufe meiner Untersuchungen zeigte sich, daß auch alle „farblosen“ Kationen im Ultraviolett absorbieren, und zwar oft in einem solchen Betrage, daß die Erkennung der Absorption, welche nur der NO_3-Gruppe zukommt, wesentlich erschwert wurde.

Wenn in einer Lösung zwei farbige Komplexe vorhanden sind, so ist anzunehmen, daß die beiden Absorptionsspektren sich addieren. Eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen scheint nicht stattzufinden, vorausgesetzt, daß die beiden Schwingungszentren nicht in demselben Molekül vorhanden sind, und daß die farbigen Komplexe nicht miteinander reagieren.

Die gegenteilige Ansicht (der sogenannte Melde-Effekt[11]) ist unbewiesen geblieben.[12]) Die Verschiebung der Absorptionsstreifen,

die Melde fand, wurde zum Teil durch Schuster[13]) aufgeklärt, welcher bewies, daß bei einer Addition zweier Spektren eine scheinbare Verschiebung der Absorptionsmaxima eintreten kann; in anderen Fällen ist eine Reaktion zwischen beiden farbigen Stoffen anzunehmen.[14]) Unter der Annahme, daß bei verdünnten Lösungen eine Addition der Absorptionskurven zulässig ist, ermöglichen Differenzmethoden[15]) in vielen Fällen die Bestimmung der Absorptionskurven für die einzelnen farbigen Komplexe. Auch die verwickelten Absorptionsverhältnisse bei konzentrierten Lösungen können oft durch Differenzmethoden geklärt werden.

III. Historischer Teil.

Die ersten Untersuchungen über die Absorption der Nitrate stammen wohl von Stokes;[16]) ausführlichere Angaben machte Soret;[17]) er behauptet, daß alle anorganischen Nitrate gleiche selektive Absorption hätten, während die Salpetersäureester nur allgemein absorbierten.

Nachdem Hartley die Methodik der Ultraviolettspektroskopie ganz bedeutend vervollkommnet hatte,[18]) wiederholte er die Untersuchungen von Soret mit dem Ergebnis,[19]) daß die Absorptionsverhältnisse bei den meisten Nitraten zwar ähnlich, aber nicht gleich seien. Er fand eine Verschiebung der sogenannten molekularen Schwingungskurven mit wachsendem Atomgewicht des Metalls; auch die Höhe der Absorptionsbänder war verschieden. Eine spätere Arbeit[20]) über die Absorption der Salpetersäure bei verschiedener Konzentration ergab die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Auf die Verschiedenheit der Nitratkurven gründet Hartley weitgehende Spekulationen über den Zustand der Salze in wässerigen Lösungen. Er glaubt einen Beweis gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie gefunden zu haben und faßt seine Ansichten[21]) in einem Satze zusammen, dessen wörtliche Übersetzung lautet:

> „Der letzte Schluß, welcher aus dieser Arbeit zu ziehen ist, besteht darin, daß die Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes und der Verdünnung seiner Lösung keine Trennung der Verbindung in Ionen bewirken, sondern nur eine „Dissoziation" von solcher Beschaffenheit, daß das Molekül scheinbar aus zwei Teilen besteht, während die Bewegungen des einen Teiles von denen

des anderen beeinflußt werden, so daß tatsächlich das Salz nicht vollkommen in Ionen aufgelöst ist, sondern sich in einem Zustand molekularer Spannung befindet. Die Zuführung äußerer Energie, wie Licht oder Elektrizität, kann jedoch leicht eine Trennung bewirken, so wie sie durch Elektrolyse oder durch statische Elektrizität und in einigen Fällen durch einen photographischen Vorgang bewirkt wird."

Liveing[22]) untersuchte die Absorption der Nitrate von Didym und Erbium und fand bei steigender Temperatur eine Verschiebung der allgemeinen Absorption nach Rot, während eine Verschiebung der Absorptionsbänder nicht einzutreten schien.

Als diese Arbeit schon größtenteils abgeschlossen war, erschien eine Abhandlung von E. C. C. Baly mit K. A. Burke und E. G. Marsden.[23])

In der Einleitung erklärt Baly sein Einverständnis mit der Ansicht Hartleys, daß auch bei dissoziierten Lösungen eine enge Beziehung zwischen den Ionen bestehen müsse, so daß die Ionen nicht als unabhängige Wesenheiten angesehen werden könnten; ebenfalls nimmt Baly an, daß die selektive Absorption nur dem NO_3-Ion zukommt.

Dann untersucht Baly die Absorption von $LiNO_3$, NH_4NO_3, $AgNO_3$ in Alkohol-Wassergemischen und findet, daß die sogenannte „Persistence" des Bandes (d. h. die Projektion des Abstandes der beiden Umkehrpunkte der Schwingungskurven auf die Ordinate) bei allen Nitraten in etwa 97 % Alkohol ein Minimum besitzt. Lithiumnitrat zeigt ein zweites Minimum in etwa 50 % Alkohol.

Zum Vergleich werden die molekularen Leitfähigkeiten untersucht, doch ergibt sich keine Beziehung zu den Änderungen der Persistence. Hingegen zeigen die Grenzleitfähigkeiten[24]) ebenfalls Minima bei Lösungen in 97 % Alkohol; $LiNO_3$ gibt noch ein zweites Minimum in etwa 40 % Alkohol.

Diese Erscheinungen werden durch die Annahme einer Hydratation der NO_3-Gruppe gedeutet. Von $LiNO_3$ sollen zwei Hydrate existenzfähig sein, das eine in 97 %, das andere in ca. 45 % Alkohol.

Ferner werden Versuche zur Herstellung von wasserfreier HNO_3 in absolutem Alkohol beschrieben (durch Umsetzung alkoholischer Silbernitratlösungen und alkoholischer Salzsäurelösungen). Auch hier wird eine Zusammenhang zwischen Persistence und Grenzleitfähigkeit ermittelt. Eine Beziehung zur Viskosität der Alkohol-Wassergemische soll nicht vorliegen, trotzdem Messungen angeführt werden,

nach denen auch Salzsäure in 97 $^0/_0$ Alkohol jenes Minimum der Grenzleitfähigkeit gibt. Endlich wird die Beobachtung mitgeteilt, daß die Persistence des Bandes bei alkoholischer Silbernitratlösung schon durch Einwirkung von kohlendioxydhaltiger Luft abnimmt; dies soll durch die Bildung loser additiver Verbindungen zwischen dem NO_3-Ion und der CO_2 verursacht werden. Bei diesen Deutungen geht Baly von der Ansicht aus, daß die NO_3-Gruppe „natürlich" beträchtliche Restaffinitäten besitzt.

IV. Methodischer Teil.

Da die NO_3-Absorption völlig im Bereich des Ultraviolett liegt, mußten die Absorptionsspekten photographiert werden. Der große Steinheilsche Quarzspektrograph, der zu diesen Untersuchungen benutzt wurde, entwarf Spektren von 11 cm Länge. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen zwischen zwei Elektroden aus weichem Eisen; die Stromstärke betrug etwa 5 Ampères bei 40 Volt.

Schwankungen der Lichtstärke hatten nur sehr geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsgrenzen; so waren Unterschiede bei 10 und bei 25 Sekunden Expositionszeit nicht festzustellen. Meist war die Belichtungszeit 15 Sekunden; wenn die Lichtquelle wegen der Größe der Apparate weiter entfernt werden mußte, so wurde natürlich die Belichtungszeit in entsprechendem Verhältnis verlängert.

Vor Beginn der Arbeit prüfte ich mehrere Plattensorten auf ihre Brauchbarkeit für die besonderen Zwecke der Untersuchung. Es war wünschenswert, daß die Platten eine hohe Empfindlichkeit besaßen, die sich auch bei verschiedenen Emulsionen wenig änderte. Ferner mußten die Platten kontrastreiche, klare Bilder geben, um eine möglichst scharfe Bestimmung der Absorptionsgrenzen zu erleichtern. Da auch Absorptionsbanden im grünen und gelben Spektralbereich bestimmt werden sollten, mußten die Platten orthochromatisch sein, ohne störende Sensibilisierungsbänder zu zeigen. Am besten genügten diesen Anforderungen die Colorplatten von Westendorp & Wehner, Köln.

Die sogenannten Spektralplatten von Wratten & Wainright, St. Croydon, England, sind unentbehrlich, wenn der rotgelbe und rote Teil des Spektrums abgebildet werden soll. Für den übrigen Spektralbereich bieten diese Platten keinen Vorteil; vielmehr macht sich ihre wechselnde Empfindlichkeit, ihre geringe Haltbarkeit und Neigung zum Schleiern sehr störend bemerkbar.

Da die Entwicklung der Colorplatten Sorgfalt erfordert, wenn gut vergleichbare Resultate erzielt werden sollen, so möge noch erwähnt werden, daß die Absorptionsgrenzen besonders klar und scharf waren bei Entwicklung mit Orthol (Hauff). Achtet man darauf, daß der Entwickler stets gleiche Temperatur hat (20°), so erhält man bei gleicher Entwicklungszeit (4 Minuten) bemerkenswert gut reproduzierbare Messungen. Wenig geeignet sind sogenannte Rapidentwickler (Metol, Eikonogen, Rodinal).

Die Bestimmung der Absorptionsgrenzen wurde mit Hilfe einer sogenannten Standartplatte vorgenommen, auf der die Schwingungszahlen der meisten Eisenlinien eingezeichnet waren.

Diese Art der Ablesung ist für viele optisch-chemischen Untersuchungen genügend genau und sehr bequem.

Da es sehr mühsam ist, direkt auf die Platte die Zahlen neben die einzelnen Linien zu schreiben, wählte ich eine andere Methode zur Herstellung der Standartplatte.

Auf eine verschiebbare Platte photographierte ich untereinander die Emissionsspektren von He, H, Cd, Cu, dann das Spektrum des Fe-Bogens, hierauf wieder obige Spektren. Von dieser Platte fertigte ich eine Vergrößerung auf glattem Bromsilberpapier an, so daß die Spektren eine Länge von etwa 1 m hatten. Bei diesen vergrößerten Spektren ist die Orientierung sehr erleichtert.

Dann ermittelte ich die Schwingungszahlen für die bekannten Linien des He, H, Cd usw. Mit Hilfe dieser Daten erfolgte die Bestimmung einer Anzahl von Eisenlinien, und dann bot es keine Schwierigkeit mehr, an der Hand des Spektrenatlas von Eder und Valenta die zwischenliegenden Eisenlinien zu identifizieren.

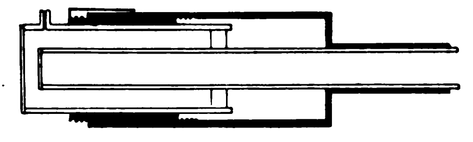
Auf der Vergrößerung wurden die Schwingungszahlen in zwei Kolumnen eingezeichnet und nun wieder eine Verkleinerung der Bilder genau auf den ursprünglichen Maßstab angefertigt. Diese Platte diente als Normale bei allen Messungen.

Bei sorgfältiger Ausführung der Reproduktionen (Verwendung von Chlorbromsilberplatten) gelingt es, die Standartplatte in derselben Schärfe zu erhalten, wie sie die Originalaufnahme besitzt. Es ist selbstverständlich, daß für die Vergrößerung und Verkleinerung verzeichnungsfreie Objektive (Anastigmate) benutzt werden müssen.

Zur Herstellung von veränderlichen Schichtdicken zwischen 100 und 4 mm dienten Absorptionsgefäße nach Baly.[25])

Für geringe Schichtdicken konstruierte ich ein Gefäß, bei welchem der Abstand der Quarzplatten durch eine Mikrometer-

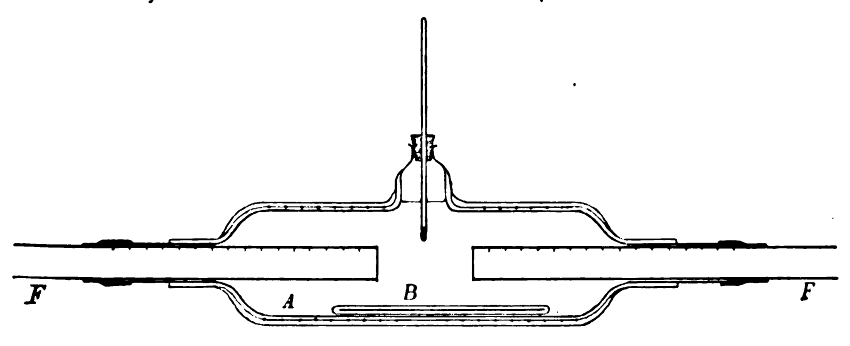
schraube verändert wird (Figur 1). Eine Trommelteilung gestattet die genaue Ablesung der Schichtdicken, welche von 10 mm bis zu 0,01 mm hergestellt werden können, bei einem Fehler kleiner als 0,005 mm. Die Ausführung dieser Absorptionsgefäße erfolgte durch die Zeißwerke in Jena.



Figur 1.

Die Messung von Absorptionsspektren bei höheren Temperaturen machte ebenfalls die Konstruktion besonderer Absorptionsgefäße erforderlich. Es mußte möglich sein, schnell die erforderliche Temperatur der Lösung zu erzielen, ferner, die Temperatur während der Messung konstant zu erhalten, und endlich, analog den übrigen Messungen, verschiedene Schichtdicken herzustellen. Einige vorläufige Versuche führten zur Konstruktion des in Figur 2 abgebildeten Apparates.

Ein zylindrisches Gefäß *A* von etwa 4 cm Weite und 20 cm



Figur 2.

Länge war an den Enden mit Röhren von 2 cm Weite und 10 cm Länge versehen.

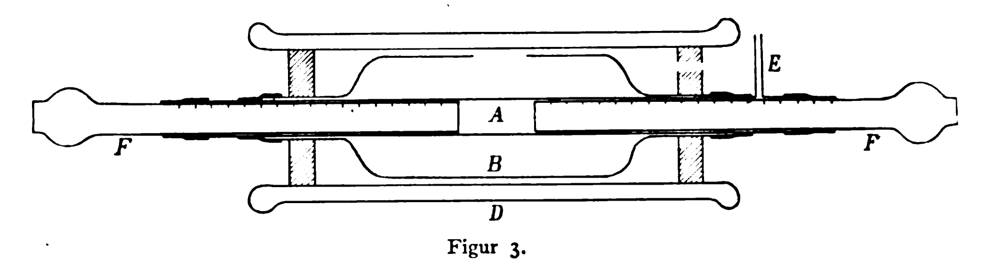
Zwei starkwandige Röhren *FF*, die an einem Ende mit aufgekitteten Quarzplatten verschlossen waren, konnten in jene Führungsröhren eingeschoben werden, während Gummiringe eine völlige Abdichtung bewirkten. Die verschiebbaren Röhren besaßen eine Millimeterteilung, welche gestattete, die Schichtdicken genau zu messen.

Das Absorptionsgefäß konnte elektrisch geheizt werden. Zu-

nächst wurde eine Umkleidung mit dünner Asbestpappe hergestellt und hierüber Nickelindraht gewickelt; eine weitere Schicht von starker Asbestpappe bildete einen ausreichenden Wärmeschutz. Die Abmessungen des Nickelindrahtes waren so gewählt, daß die eingefüllte Lösung in etwa 2 Minuten auf 80^0 erwärmt werden konnte; dann wurde ein abgeglichener Widerstand eingeschaltet, so daß die Temperatur während den Messungen konstant blieb.

Erforderlich war zur Vermeidung von Schlierenbildung eine gute Durchrührung. Auf dem Boden des Zylinders lag eine Glasröhre, in welcher ein starker Eisendraht eingeschmolzen war. Seitlich außerhalb des Gefäßes befand sich ein Elektromagnet, der durch eine Vorrichtung, ähnlich wie bei den Beckmannschen kryoskopischen Apparaten, den Rührer rythmisch bewegte. Zur Vermeidung von Reflexen wurden die eingeschobenen Glasröhren innen geschwärzt.

Während die Untersuchungen bei höheren Temperaturen die Verwendung von größeren Flüssigkeitsmengen wünschenswert machen, ist es umgekehrt ratsam, die Absorptionsgefäße für tiefe Temperaturen so einzurichten, daß kleine Flüssigkeitsmengen genügen, damit der Temperaturausgleich schnell erreicht wird (Figur 3).



Figur 3.

Das Rohr *A* (Weite 2 cm) diente zur Aufnahme der Lösung, von beiden Seiten konnten Rohre *FF* mit aufgekitteten Quarzplatten eingeschoben werden. Das Rohr *A* war von einem 5 cm weiten Glasmantel *B* umgeben, der oben eine Öffnung zur Einfüllung der Kältemischung hatte. Um eine Erwärmung von außen zu verhindern, wurde das Ganze in einen passenden Dewar-Mantel *D* geschoben.

Damit die Quarzplatten nicht beschlagen, ist es nötig, auch Spuren von Feuchtigkeit aus den Röhren *FF* zu entfernen. Deshalb waren diese Röhren mit Erweiterungen zur Aufnahme kleiner Stücke Natriummetall versehen und auch außen durch aufgekittete dünne Quarzplatten verschlossen. Zur Schwärzung der Röhren *FF*

eignet sich am besten schwarzer Mattlack; Papier ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften ungeeignet.

Die Abkühlung erfolgte mit Kohlensäure-Äthermischung. Zuerst wurde der Mantel *B* mit fester Kohlensäure gefüllt, dann hierüber abgekühlter Äther gegossen; dies ist ratsamer als die Füllung mit Kohlensäure-Ätherbrei, wobei der Mantel *B* leicht springt.

Aus der Verschiebung des Meniskus in dem Ansatzrohr *E* ließ sich erkennen, daß der Ausgleich der Temperatur nach 10 Minuten erreicht war; dann blieb die Temperatur während einer Stunde konstant, so daß die Messungen bequem vorgenommen werden konnten.

Die Absorptionsmessungen bei höheren und zumal bei tiefen Temperaturen erfordern eine Berücksichtigung der Volumänderung der Lösungen. Deshalb wurden jedesmal vorher dilatometrische Bestimmungen ausgeführt und bei den Messungen eine Korrektion der Schichtdicken angebracht. Alle Angaben der Schichtdicken beziehen sich auf das Volum bei 20^0.

Für die Photographie der Absorptionsspektren von Dämpfen schien mir die Konstruktion von Apparaten wünschenswert, welche eine Untersuchungsmethode ähnlich wie bei Lösungen gestattet, also Messungen des reinen Dampfes bei verschiedenen Schichtdicken und Temperaturen; hierzu tritt noch die Forderung, daß der Druck des Dampfes gut definiert sein muß.

Diesen Bedingungen entspricht die bei früheren Untersuchungen benutzte Apparatur nicht. So benutzt Friedrichs[26]) ein Quarzgefäß, welches durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird, Hartley[27]) 15 cm lange Metallröhre mit Quarzfenstern usw.

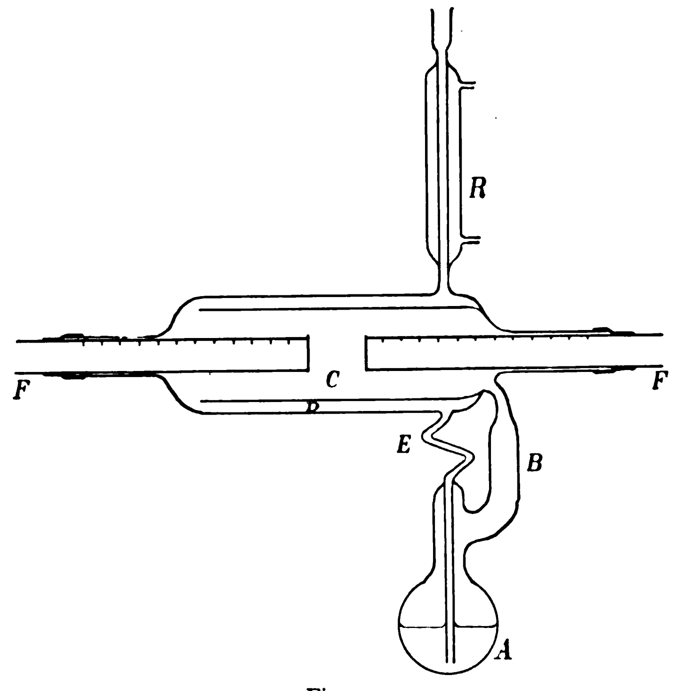
Zahlreiche Vorversuche führten zu drei Ausführungen der Apparatur, welche je nach den besonderen Zwecken der Untersuchung Anwendung finden.

Figur 4 zeigt den Apparat für die Untersuchung von gesättigtem strömendem Dampf. Die Flüssigkeit wird in dem Kolben *A* erhitzt; der Dampf strömt durch *B* in den inneren Mantel *C*, kehrt durch den äußeren Mantel *D* zurück und dient so als Wärmeschutz für den Dampf in *C*, der zur Messung benutzt wird. Der überschüssige Dampf wird in dem Kühler *R* verdichtet. Das Kondensat fließt durch den äußeren Mantel und das Rohr *E* in *A* zurück. Die Röhren *FF* sind wie bei dem Apparat Figur 2 mit Quarzplatten verschlossen und ermöglichen, aus dem Dampfraum *C* beliebige, meßbare Schichtdicken abzugrenzen.

Wenn der Dampf eine Temperatur über 120^0 hat, so ist es

vorteilhaft, den Mantel *D* noch mit einem Luftbade zu umgeben, dessen Temperatur etwa gleich der Siedetemperatur der jeweiligen Flüssigkeit ist. Andernfalls wirkt die große Oberfläche des Mantels *D* zu sehr als Rückflußkühler.

Mehrfach überzeugte ich mich, ob die Quarzplatten nicht etwa von einer Flüssigkeitshaut überzogen waren, deren Absorption zu falschen Ergebnissen geführt hätte. Ich führte deshalb durch die Rohre *FF* in unmittelbarer Nähe der Quarzplatten einen ringförmig



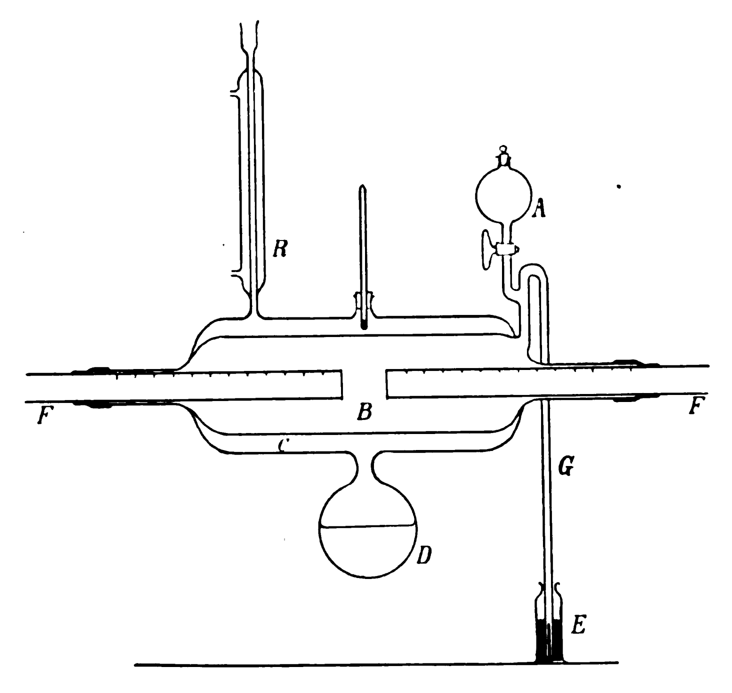
Figur 4.

gebogenen Platindraht ein, der elektrisch geheizt werden konnte. Die Anordnung war so getroffen, daß der mittlere Teil der Quarzplatten für den Durchgang des Lichtes frei blieb. Auf diese Weise konnten die Quarzplatten so sehr überhitzt werden, daß sicher eine Kondensation ausgeschlossen war. Vergleichende Versuche ergaben jedoch, daß diese Vorsichtsmaßregel überflüssig war.

Für die Untersuchung von stationärem Dampf dient der Apparat Figur 5. Er hat vor dem vorstehend beschriebenen Apparat den Vorteil, daß nur geringe Substanzmengen benötigt werden.

Das Gefäß *B* ist von einem Mantel *C* umgeben, der von den Dämpfen einer geeigneten Heizflüssigkeit *D* erfüllt wird. Vor dem Anheizen werden einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Substanz aus dem Gefäß *A* in den Raum *B* gefüllt. Die Luft und die überschüssigen Dämpfe können durch das Rohr *G* entweichen, das in einen kleinen Zylinder *E* mit Quecksilber taucht.

Durch Verdampfen weiterer Mengen Substanz ist leicht festzustellen, ob das Gefäß *B* luftfrei ist. Der überschüssige Dampf



Figur 5.

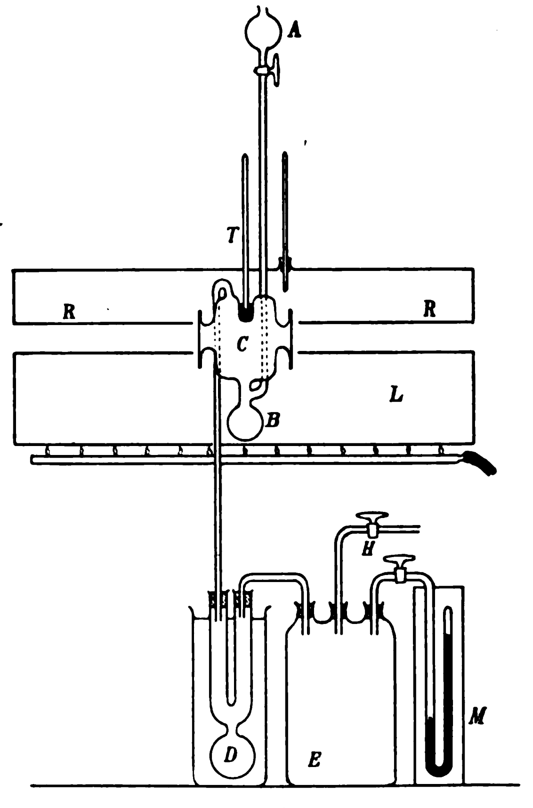
kondensiert sich über dem Quecksilberverschluß. Nunmehr wird eine Serie von Messungen bei verschiedenen Schichtdicken ausgeführt; diese Messungen können nach Verdampfung neuer Mengen Substanz kontrolliert werden. Bei meinen Versuchen ergab sich eine völlige Übereinstimmung der Photogramme.

Dieser Apparat bietet auch die Möglichkeit, Dämpfe bei verschiedenen Graden der Überhitzung zu untersuchen.

Mit dem in Figuren 4 und 5 dargestellten Apparaten könnte auch die Untersuchung von Dämpfen unter vermindertem Drucke vorgenommen werden; es wäre in diesen Fällen nötig, die

verschiebbaren Röhren gegeneinander, etwa durch einen Halter, zu fixieren. Einige vorläufige Versuche ließen jedoch die Herstellung eines anderen Apparates wünschenswert erscheinen, welcher besser diesen Zwecken angepaßt ist.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchen die Konzentration des Dampfes konstant blieb und die Dicke der absorbieren-



Figur 6.

den Schicht meßbar verändert wurde, war es hier möglich, bei derselben Schichtdicke den Dampfdruck zu ändern; auch auf diese Weise können gut definierte Schwingungskurven erhalten werden.

Außerdem war es ratsam, bei diesen Versuchen den Dampf nicht in strömendem, sondern in stationärem Zustande zu untersuchen. Bei einigen Vorversuchen ließ ich die Flüssigkeit unter vermindertem Drucke sieden und den Dampf durch ein Gefäß zirkulieren, welches mit Quarzfenstern versehen war. Hierbei war es

aber sehr störend, daß besonders bei geringem Drucke das Sieden stoßweise erfolgte und Tropfen an die Quarzfenster spritzten.

Ich zog es daher vor, kleine Flüssigkeitsmengen vollkommen zu verdampfen und den stationären Dampf bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Dieses Verfahren bietet den weiteren Vorzug, daß die Messungen einer Serie auch bei gleicher Temperatur gemacht werden können.

Die Form des Apparates zeigt Figur 6.

Aus *A* fließt eine kleine Flüssigkeitsmenge in *B* und verdampft dort; der Dampf verdrängt die Luft in *C*; der überschüssige Dampf kondensiert sich in *D*; das Gefäß *E* dient zum Ausgleich von Druckdifferenzen und erleichtert die Einstellung auf einen bestimmten Druck, der am Manometer *M* abgelesen wird; der Hahn *H* führt zur Wasserluftpumpe. Das Gefäß *C* befindet sich in dem Luftbad *L*, welches eine genügende Größe hat, um die Konstanz der Temperatur zu sichern. Für die kurze Zeit, welche die Messungen in Anspruch nehmen, bietet es keine Schwierigkeit, die Temperatur in *C* konstant zu halten; natürlich kann auch ein Thermoregulator benutzt werden. Die engen Röhren *R R* verhindern, daß kalte Luft zu den Quarzfenstern gelangt, oder daß durch Strömungen von heißer und kalter Luft optische Störungen auftreten.

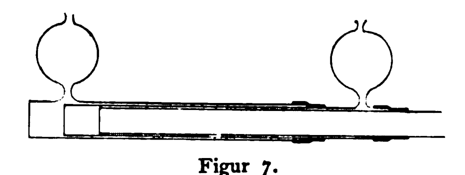
Endlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß dieser Apparat auch für die Bestimmung der Absorption von Dämpfen bei vermindertem Drucke und verschiedenen Temperaturen geeignet ist.

Für die Untersuchung der Absorption in festen Nitraten schien es mir ebenfalls wünschenswert zu sein, die Absorption bei verschiedenen Schichtdicken bestimmen zu können. Statt eine größere Zahl von Schliffen verschiedener Dicke zu untersuchen, ließ ich keilförmige Schliffe anfertigen. An diesen Schliffen brachte ich zwei Marken an und ermittelte die Dicke an diesen Stellen. Nunmehr wurde der Schliff auf einer dünnen Quarzplatte befestigt, welche an einem Mikrometerschlitten angebracht war. Der Schlitten konnte in horizontaler Richtung unmittelbar vor dem Spalte des Spektrographen bewegt werden. Dann wurde die Stellung der Mikrometerschraube für die beiden Fälle bestimmt, wo sich die Marken vor dem Spalte befanden. Aus diesen Daten ließ sich die Schichtdicke ermitteln, welche das Licht bei jeder Stellung des Schlittens zu durchdringen hatte.

Die Genauigkeit dieser Versuche erlitt dadurch eine Einbuße,

daß es nicht möglich war, ganz klare Schliffe zu erhalten; infolgedessen besaßen die Bilder der Spektren nicht die Schärfe wie bei den übrigen Aufnahmen; immerhin konnten die Absorptionsgrenzen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Vorteilhaft war es, zwischen den Schliff und die Quarzplatten einen Tropfen Glyzerin zu bringen, um die störenden Reflexe zu verringern. Glyzerin ist in den geringen Schichtdicken, wie sie hier in Frage kommen, für Ultraviolett ganz durchlässig.

Die Untersuchung der Gesamtabsorption von zwei getrennten Lösungen wurde bisher in der Weise vorgenommen, daß das Licht zwei hintereinander gestellte Küvetten passierte, die mit diesen Lösungen gefüllt waren. Diese Anordnung schien mir einer Verbesserung und Vereinfachung fähig zu sein.



Figur 7.

Figur 7 zeigt das Absorptionsgefäß für zwei Lösungen; drei ineinander verschiebbare Röhren sind an einem Ende durch Quarzplatten verschlossen. Durch zwei Gummidichtungen wird ein geeigneter Verschluß bewirkt, der auch gestattet, von jeder der beiden eingefüllten Lösungen beliebige Schichtdicken herzustellen. Die Röhren sind mit Millimeterteilungen versehen, an welchen die Schichtdicken abgelesen werden können. Zwei kleine kugelige Trichter sind für die Aufnahme der überschüssigen Lösung bestimmt. Das hier beschriebene Absorptionsgefäß hat besonders den Vorteil, daß zwei brechende Flächen Quarz-Luft vermieden werden, wodurch die Schärfe der Photogramme gewinnt. Ein weiterer Vorteil besteht in der größeren Handlichkeit. Natürlich lassen sich nach demselben Prinzip auch Apparate bauen, welche die Untersuchung von drei und mehr hintereinander befindlichen Lösungen gestatten.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Methode wurden mehrfach Kontrollaufnahmen mit einer $n/5$ KNO_3-Lösung gemacht. 8 Platten aus Paketen mit drei verschiedenen Emulsionsnummern zeigten eine völlige Übereinstimmung der Spektren.

Für die Konstruktion der Kurven wurden die Schwingungszahlen (reziproke Ångströmeinheiten) nach dem Vorschlage von Baly

und Desch in ein Koordinatensystem als Abszissen, die Logarithmen der Schichtdicken in Millimetern als Ordinaten eingetragen.

Der Teil *AB* der Schwingungskurven[28]) (Figur 9) kann sehr genau ermittelt werden.

Der Teil *BC* der Kurven besitzt einen geringeren Grad der Genauigkeit. Diese Unsicherheit ist aber nicht durch Unterschiede der einzelnen Aufnahmen bedingt; vielmehr stören die Intensitätsunterschiede der Eisenlinien[29]) in diesem Bereiche des Spektrums. Bei einer Serie von Aufnahmen mit abnehmenden Schichtdicken bildet dieselbe starke Linie die Grenze bei 2—3 Aufnahmen, wodurch eine Unsicherheit bei der Zeichnung der Kurve entsteht.

Der Teil *CD* der Schwingungskurven kann wieder mit bemerkenswerter Genauigkeit gezeichnet werden.

Da die Dispersion des sichtbaren Teils der Spektren sehr klein war, haben die Schwingungskurven in diesem Bereiche eine geringere Genauigkeit als im Ultraviolett. Dieser Umstand war aber für das spezielle Problem der NO_3-Absorption unerheblich.

In Figur 9 habe ich die einzelnen Daten, welche der Konstruktion der Schwingungskurven für KNO_3-Lösungen zugrunde lagen, eingezeichnet, um den Grad der Genauigkeit einer solchen Kurve zu verdeutlichen.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wird bei dieser Methode der graphischen Darstellung in der Weise zum Ausdruck kommen, daß die Kurven, welche bei verschiedenen Konzentrationen erhalten werden, identisch sind. Bezieht man die Kurven auf eine bestimmte Konzentration, z. B. $n/10$, wie es in dieser Arbeit stets geschehen ist, so müssen die Kurven für andere Konzentrationen sich mit dieser Kurve decken, wenn bei ihrer Zeichnung die Schichtdicken umgekehrt proportional dem Konzentrationsverhältnis angenommen werden. Da für zahlreiche Nitrate die Schwingungskurven identisch sind und überdies in sehr vielen Fällen das Beersche Gesetz gültig befunden wurde, so brauchten etwa 200 einzelne Kurven nicht gezeichnet zu werden, da sie alle mit der Normalkurve (Figur 9) übereinstimmten.

Jede Abweichung vom Beerschen Gesetze ergibt für jede Konzentration eine besondere Kurve, wie z. B. aus den Schwingungskurven für das Kupfernitrat (Figur 18) ersichtlich ist.

Leider ist es nur mit sehr umständlichen und wenig genauen Methoden möglich, eine schwache allgemeine Absorption in Ultraviolett zu messen. Die Verschiebung der Endabsorption gibt einen



gewissen Anhalt; aber es wäre gerade erwünscht festzustellen, bis zu welchen Wellenlängen eine merkliche allgemeine Absorption stattfindet.

In einem Falle habe ich durch Vergleich der Absorption einer 4*n* NaCl- und einer 4*n* KCl-Lösung mit Wasser festgestellt, daß der Einfluß der allgemeinen Absorption im größten Teile des Ultraviolett an einer Schwächung der Intensität der Eisenlinien erkennbar ist. Das KCl absorbiert stärker als das NaCl.

Bei den meisten Untersuchungen wird man aber auf Differenzmethoden angewiesen sein. Besonders in vorliegender Arbeit war eine Entscheidung zu treffen, in welchem Maße die selektive Absorption der NO_3-Gruppe durch die allgemeine Absorption des Metalls scheinbar verändert werden kann.

Eine solche Übereinanderlagerung von selektiver und allgemeiner Absorption wird eine Veränderung der Schwingungskurven in mehrfacher Hinsicht bewirken.

Einmal findet eine scheinbare Verschiebung des Teils *AB* der Kurve nach Rot zu statt. Dann ist der Umkehrpunkt der Kurve bei *B* im Sinne einer stärkeren Absorption nach unten verschoben. Noch deutlicher ist die Verschiebung des Umkehrpunktes *C* der Kurve, weil hier die allgemeine Absorption einen größeren Betrag erreicht hat. Der Ast *CD* der Kurve ist wieder nach Rot verschoben.

Mit Hilfe von Differenzmethoden war es in mehreren Fällen möglich, die allgemeine Absorption im Ultraviolett bei verschiedenen, bisher als farblos angenommenen Metallen festzustellen.

Ein Beispiel möge diese Methode erläutern (Figur 15). Ich stellte den Einfluß der allgemeinen Absorption des Silbers bei Silbersalzen fest, indem ich die Schwingungskurven für folgende Kombinationen ermittelte:

I. $n/5\ KNO_3$—Wasser	V. $n/20\ KNO_3$—Wasser
II. $n/5\ KNO_3$—$n/5\ KClO_3$	VI. $n/20\ KNO_3$—$n/20\ KClO_3$
III. $n/5\ KNO_3$—$n/5\ AgClO_3$	VII. $n/20\ KNO_3$—$n/20\ AgClO_3$
IV. $n/5\ AgNO_3$—$n/5\ KClO_3$	VIII. $n/20\ AgNO_3$—$n/20\ KClO_3$.

Kurven I. und II. waren identisch, ferner Kurve V. und VI.; hieraus konnte geschlossen werden, daß sowohl K, wie ClO_3 bei den angewandten Konzentrationen nicht meßbar absorbieren.

Kurven II. und III. waren merklich verschieden, ebenso Kurven VI. und VII.; deshalb mußte das Ag eine allgemeine Absorption ausüben.

Kurven III. und IV. waren wieder sehr ähnlich, wenn auch nicht identisch. Die kleine Differenz muß also so erklärt werden, daß das Ag in $AgNO_3$ anders absorbiert als in $AgClO_3$. Die Unter-



schiede der Kurven III. und IV. (Konzentration $n/5$) waren größer als bei den Kurven VII. und VIII. (Konzentration $n/20$). Daher sind diese Differenzen bei der Absorption des Ag in den undissoziierten Molekülen zu suchen; Näheres S. 35.

Sämtliche Präparate wurden von Kahlbaum bezogen und durch mehrfache Kristallisation gereinigt. Jede Messung wurde auch in der Weise geprüft, daß für die Kontrollbestimmung immer neue Präparate zur Verwendung gelangten. Wegen der Möglichkeit einer Zersetzung wurde es möglichst vermieden, die Präparate bei höherer Temperatur zu trocknen. Vielmehr wurden die Salze im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wenn der Dampfdruck des Wassers über den Salzen sehr klein war, erwies sich die in Figur 8 gezeichnete Trockenvorrichtung sehr zweckmäßig.

Das Kölbchen *A* (Inhalt etwa 50 ccm) diente zur Aufnahme des zu trocknenden Salzes. Der weite Hals war in das Gefäß *B* eingeschliffen. Dieser kleine Exsikkator *B* war mit P_2O_5 gefüllt und konnte mit einer Quecksilberpumpe verbunden werden. Nachdem die Gefäße evakuiert waren, wurde der Hahn geschlossen und der Apparat konnte von der Quecksilberpumpe entfernt werden, weil die Schliffe so gut gearbeitet waren,[30]) daß das Vakuum tagelang unverändert blieb.

B

A

Figur 8.

Die angegebene Form der Trockenvorrichtung bietet den weiteren Vorteil, daß nötigenfalls die Substanz in *A* in einem Bade erwärmt werden kann, während das Trockenmittel in *B* kalt bleibt.

Bei einigen sehr hygroskopischen Nitraten stellte ich konzentrierte Stammlösungen her, deren Gehalt gewichtsanalytisch ermittelt wurde. Durch Verdünnung dieser Stammlösungen wurden dann die erforderlichen Lösungen bereitet.

Zur Herstellung der wässerigen Lösungen diente sogenanntes Leitfähigkeitswasser. Schwierigkeiten bietet die Gewinnung von reinem wasserfreiem Äthylalkohol. Bei mehrfacher Destillation entstehen Verunreinigungen, die merklich Ultraviolett absorbieren. Ich erhielt sehr reinen Alkohol, wenn ich eine größere Menge des käuflichen absoluten Alkohols mit BaO versetzte, durch einen hohen mit Glaswolle gefüllten Aufsatz einmal destillierte und die mittlere Fraktion unter Luftabschluß sammelte.

Die Ammoniaklösungen des Handels enthalten ebenfalls stark absorbierende Verunreinigungen. Dieselben waren auch nicht zu beseitigen, wenn aus einer konzentrierten Ammoniaklösung das Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben und wieder in reinem Wasser gelöst wurde. Hingegen war das in Bomben verdichtete Ammoniak wesentlich reiner, so daß dieses zur Herstellung der Lösungen benutzt werden konnte.

(Fortsetzung folgt in Heft 7.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Theorie des latenten Bildes; von **W. H. Idzerda.**

Die α-, β-, γ- und δ-Subhaloidhypothese wurde von Lüppo-Cramer und mir als unhaltbar festgestellt; indessen werden in einer weiteren Abhandlung die Betrachtungen über diese Hypothese fortgesetzt.[1])

Ich werde diese Arbeit vorläufig nicht besprechen.

Nur möchte ich bemerken, daß die falsche Deutung des Ritter-(Herschel-)Effekts, durch Trivelli,[2]) nicht von K. Schaum und H. Volmer — wie verdienstvoll die Arbeiten dieser Forscher übrigens auch sind — richtig gestellt wurde, sondern daß der Ritter-Effekt schon lange von mir, als Regenerierungs-Phänomen gedeutet worden ist,[3]) und kurz nachher von Lüppo-Cramer, bevor K. Schaum dieser Meinung zutrat.[4])

Ich gebe zu, daß die Regression beim Ritter-Effekt und der Solarisation[5]) nicht neu ist,[6]) jedoch ist von mir, meines Wissens, zum ersten Male die Zerstäubungshypothese in Zusammenhang gebracht mit der erweiterten Becquerelschen Theorie,[7]) wodurch man ungezwungen theoretisch auf die Regenerierung kommt. In einer späteren Abhandlung werde ich den dort ausgesprochenen Satz erweitern, wodurch sämtliche Phänomene von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus betrachtet werden können.

Da die Regenerierung beim Ritter-Effekt und der Solarisation kaum mehr angezweifelt werden kann, was K. Schaum zugibt,[8]) bricht das $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ Umwandlungsgebäude zusammen,[9]) da die Grundlage zu dieser These die Progression ist, d. h. daß nur unter weiterer Halogenabspaltung das α-Subhaloid in das nicht entwickelbare β-

[1]) Diese Zeitschrift. 8. 113—134. 1910.

[2]) Diese Zeitschrift. 8. 123. 1910.

[3]) Photographische Korrespondenz. 1909. 283.

[4]) Photographisches Wochenblatt. 1909. 383.

[5]) Photographische Korrespondenz. 1909. 518 u. f.

[6]) Da sie von Herschel, Claudet, Abney, Baur, Vogel u. a. schon angenommen wurde.

[7]) Photographische Korrespondenz. 1909. 284.

[8]) Photographisches Wochenblatt. 1909. 383.

[9]) Ebenso ist die von Trivelli angenommene Indentität der Clayden- und Ritter-Effekte nicht haltbar, was K. Schaum zugibt. (Phot. Wochenbl. 1909. 383.)

Subhaloid übergehen kann, wodurch die α—δ-Hypothese den Ritter-Effekt und die Solarisation erklärt. Nachdrücklich wird von Trivelli betont, daß die Regenerierung bei diesen Effekten falsch ist.[1])

Die Schlußfolgerungen, wie auch die stöchiometrische Definierung der Subhaloide, in der zweiten Arbeit Trivellis sind also nicht haltbar.

s'Gravenhage, März 1910.

Antwort an W. H. Idzerda; von Karl Schaum.

1. Idzerdas Behauptung, ich hätte den regressiven Charakter des Ritter- bzw. Herschel-Effektes und der Solarisation „zugegeben", ist unzutreffend. Ich habe weder Lüppo-Cramers[2]) Solarisationserklärung, die eine Wiedervereinigung des Halogens mit dem Silber im Licht annimmt, also mit dem II. Hauptsatz in offenbarem Widerspruch steht, noch Idzerdas[3]) Modifikation anerkannt, die zu der falschen Konsequenz führt, daß monochromatisches Licht nicht oder nur schwierig solarisierend zu wirken vermöge. Den regressiven Charakter des Herschel-Effektes habe ich nicht auf Grund der (durch kein eigenes Experiment gestützten) Ausführungen Idzerdas „zugegeben", sondern in Gemeinschaft mit Herrn Volmer durch umfassende Versuche festgestellt.[4]) Vorher lag kein stichhaltiger Grund zur Annahme der von Claudet u. a. gegebenen Erklärung vor.

2. Idzerda[5]) hat vor meinen Demonstrationen auf dem Dresdener Kongreß ebenso wie Lüppo-Cramer,[6]) gestützt auf dessen unzureichende Versuche, die Existenz des Herschel-Effektes an gewöhnlichen Trockenplatten bestritten. (Dieses Phänomen paßte nicht in die Theorie der genannten Autoren.) Wenn er jetzt auf Grund seiner früheren Ausführungen über den Ritter-Effekt an bindemittelfreiem Halogensilber[7]) die Priorität bezüglich der richtigen Erklärung des Herschel-Effektes überhaupt, also auch eines Phänomens, das seiner Ansicht nach gar nicht existierte, in Anspruch nimmt und über unsere den Villard- und den Herschel-Effekt an gewöhnlichen Trockenplatten betreffenden, größtenteils neuen (auf dem Dresdener Kongreß demonstrierten) Experimente sagt:[8]) „Die Versuche Schaums sind eine Wiederholung der von Villard und von Lüppo-Cramer (der diesen Herschel-Effekt überhaupt nicht erhalten konnte!) beschriebenen Versuche und schließen sich an die Versuche G. Millochaus (die Idzerda erst durch unsere Veröffentlichungen kennen lernte!) und den von mir (kurz vor dem Dresdener Kongreß!) aufgestellten Satz an," so ist das eine Art der Geschichtsschreibung, gegen die ich entschiedensten Protest einlegen muß.

[1]) Diese Zeitschrift. 1908. **6.** 255.
[2]) z. B. Phot. Wochenblatt. 1910. 61.
[3]) Phot. Korrespondenz. 1909. 518. 560.
[4]) Dresdener Vortrag v. 13. VII. 1909, s. auch diese Zeitschr. **VII.** 399. 1909.
[5]) Phot. Korrespondenz. 1909. 200.
[6]) Vgl. dazu meine Ausführungen in dieser Zeitschr. **VII.** 399. 1909 und Phot. Korrespondenz. 1910. 39.
[7]) Phot. Korrespondenz. 1909. 282.
[8]) Phot. Korrespondenz. 1909. 523.

3. Idzerdas Behauptung, das $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ - Umwandlungsgebäude sei mit der Anerkennung der Regression zusammengebrochen, ist, wie meine Ausführungen in dieser Zeitschrift Bd. VII, S. 399 zeigen, unzutreffend. Die Annahme jener partiell umkehrbaren Stufenreaktion und der Variation der Geschwindigkeitskonstanten mit der Energieart bzw. Wellenlänge vermag alle Erscheinungen, soweit es sich zur Zeit übersehen läßt, befriedigend darzustellen. Eine sachliche Kritik dieser von Elder begründeten, von Trivelli und von mir fortgeführten Theorie ist nur auf dem Boden der chemischen Dynamik möglich. Da unsere Gegner trotz wiederholter Aufforderung dieses Gebiet bisher nicht betreten haben, sehen wir keine Veranlassung, unsere, in heuristischer Hinsicht bereits bestens bewährte Hypothese fallen zu lassen und die Lüppo-Cramer-Idzerdaschen Interpretationen anzunehmen, deren oben angedeutete Bedenken denn doch von erheblich höherer Größenordnung zu sein schienen, als die von jenen Autoren gegen unsere Auffassung geltend gemachten Einwände.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Wissen und Können. Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Weinstein. Verlag von J. A. Barth in Leipzig. (Fortsetz. aus Heft 4)

Bd. 14. Spektralanalytische und photometrische Theorien, von J. Scheiner. 192 S. mit 11 Fig. M. 6.—.

Es ist allgemein bekannt, wie sehr die Astrophysik durch die Vertiefung der Strahlungslehre auf Grund der Stefan-Wien-Planckschen Gesetze gefördert worden ist. Dieser Teil der Spektroskopie hat in Gemeinschaft mit dem Dopplerschen Prinzip und mit der Erkenntnis von den Gesetzmäßigkeiten im Bau der Spektren bzw. von der Veränderung der Spektrallinien uns die Physik und Chemie der Himmelskörper in bewundernswertem Maße erschlossen. Eine Darstellung dieser Grundlagen der Stellarspektroskopie von Seiten des bekannten Astrophysikers wird daher allen Interessenten höchst willkommen sein; vielleicht wird allerdings mancher bedauern, daß der Verf. in Rücksicht auf die Unsicherheit der Fundamente den Abschnitt über die Temperaturbestimmung an Himmelskörpern so sehr kurz gehalten und z. B. die Berechnungsmethoden und -ergebnisse von Christiansen, Harkányi u. a. nicht mitgeteilt hat. Recht dankenswert ist die Darstellung des photometrischen Kalküls, die Verf. unter eingehender Berücksichtigung der astronomischen Bedürfnisse im letzten Teile gibt.

Aus der Zahl der weiteren, in der genannten Sammlung erschienenen Monographien nennen wir noch: Die Energie, von W. Ostwald; Elemente und Akkumulatoren, von W. Bein; Über Zeitmessung und Zeitregelung, von Wilh. Foerster; Die elektrische Arbeitsübertragung, von O. Nairz; Entwicklung der Elektrochemie von W. Ostwald.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 7/8.

Über die Edersche Flüssigkeit II.

Von

Chr. Winther.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

Mit 5 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 6.)

IX. Die photochemische Extinktion der Ederschen Flüssigkeit.

In seiner ersten Arbeit über die Edersche Flüssigkeit schreibt Eder folgendes:[18]) „Das Licht, welches durch die getrennten Lösungen von Quecksilberchlorid und von Ammoniumoxalat fällt, wirkt auf das lichtempfindliche Gemenge beider mit fast ungeschwächter Heftigkeit ein. Läßt man aber das Licht durch das lichtempfindliche Gemenge beider hindurchgehen und dann nochmals auf die Photometerflüssigkeit fallen, so erleidet dieser keine Veränderung mehr. Bei dem Einfallen des Lichtes in ein Quecksilber-Oxalatgemisch werden also alle bei der photochemischen Zersetzung beteiligten Lichtstrahlen verschluckt und es werden nur jene Lichtstrahlen hindurchgehen, welche bei dem photochemischen Zersetzungsprozesse nicht aktiv sind."

In der Folgezeit wird die Edersche Flüssigkeit allgemein als ein Beispiel eines mit photochemischer Extinktion im Sinne Bunsen und Roscoes begabten Systems erwähnt, und es wird bekanntlich daraus der Schluß gezogen, daß die Mehrabsorption vorübergehend als chemische Energie aufgespeichert wird. Es wird hier am Platze sein, ein Wort über die Berechtigung dieser Schlußweise zu sagen. Wir sehen hier von den Gasreaktionen (z. B. $H_2 + Cl_2$) ab, wo die genannte Auffassung vielleicht doch zu verteidigen wäre,[19]) was aber wahrscheinlich ohne Bedeutung ist, weil die photochemische Extinktion in diesem Falle vielleicht gar nicht vorkommt.[20])

Gehen wir aber zu den lichtempfindlichen, komplexen Mischungen über, wie z. B. die Edersche Flüssigkeit, Ferrioxalat u. dgl., so liegt die Sache ganz anders. Die Edersche Flüssigkeit enthält,

wie Roloff[21]) nachgewiesen hat, außer Merkuri-, Oxalat-, Chlorid- und Ammoniumionen, sowie undissoziiertem Merkurichlorid und Ammoniumoxalat, zugleich relativ große Mengen komplexer Merkuri-Oxalatverbindungen. Nun wird die Absorption eines komplexen Ions wohl im allgemeinen von derjenigen seiner Komponenten verschieden sein. Man hat sich deshalb nicht darüber zu wundern, daß die Edersche Flüssigkeit eine Absorption aufweist, die von derjenigen seiner Komponenten, welche nicht die nämlichen Komplexe wie jene enthalten, verschieden ist. Findet man also aktinometrisch einen solchen Unterschied, so läßt sich davon nur der Schluß ziehen, daß die Komplexe eine größere Menge der wirksamen Strahlen absorbieren als die Komponenten es tun; über eine etwaige photochemische Extinktion sagt aber dieser Nachweis absolut nichts aus.

Umgekehrt ist es ja gar nicht notwendig, daß die besondere Absorption des Komplexes sich auf die wirksamen Strahlen ausdehnt, so daß die aktinometrisch gemessene Absorption des Gemisches sehr wohl die Summe der Absorptionen der Komponenten gleich sein kann.

Ähnliche Betrachtungen gelten für alle anderen Fälle, wo die lichtempfindlichen Mischungen Komplexe enthalten, welche nicht in den Komponenten vorhanden sind.

Betreffs des oben zitierten Nachweises der besonders starken Absorption der Ederschen Flüssigkeit gegenüber derjenigen seiner Komponenten ist nun folgendes zu sagen. Die ziemlich kurze Beschreibung sagt nichts darüber aus, wie der Versuch eigentlich gemacht worden ist, und man wird deshalb annehmen müssen, daß die sonst überall in der betreffenden Abhandlung verwendete Methode auch hier benutzt worden ist. Es sind wohl also zwei viereckige Flaschen oder zwei Bechergläser, mit der Ederschen Flüssigkeit beschickt, hintereinander, resp. übereinander gestellt, und die während einer gewissen Zeit in jedem derselben ausgefallte Kalomelmenge bestimmt worden. Die Wände der vorderen Flasche (resp. der Boden des oberen Bechers) muß dann als ein starker Filter für die wirksamen ultravioletten Strahlen wirken. Dies ist aber in den Kontrollversuchen (mit den Komponenten als Filter) in gleichem Maße der Fall, wodurch dieser Fehler eliminiert wird. Jedenfalls wird aber, schon aus diesem Grunde, die Edersche Flüssigkeit in der vorderen Flasche (resp. im oberen Becher) sich früher zersetzen müssen, als diejenige der hinteren Flasche (resp. des unteren Bechers).

Und die geringste Trübung (von HgCl) in der vorderen Flasche (resp. des oberen Bechers) wird dann die wirksamen Strahlen so stark absorbieren, daß der Prozeß in der hinteren Flasche (resp. im unteren Becher) sehr verlangsamt werden muß. Insofern also der besprochene Versuch tatsächlich in der hier vermuteten Weise ausgeführt worden ist, kann er über die eventuelle starke Absorption der Ederschen Flüssigkeit gar nichts sagen.

Bei meinen zahlreichen Versuchen mit der reinsten oder schwach eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit hatte ich nun, wenigstens bei den sauerstoffhaltigen Mischungen, überall die Beobachtung gemacht, daß die Trübung gleichzeitig durch den ganzen Querschnitt des Reagenzglases zum Vorschein kam. Es schien mir deshalb nicht sehr wahrscheinlich, daß die Edersche Flüssigkeit eine besonders starke Absorption ausüben konnte. Die beiden folgenden Versuchsreihen zeigen dann auch, daß dies tatsächlich nicht der Fall ist.

In der ersten Versuchsreihe (Tab. 13) wurden 6 genau gleiche Reagenzgläser mit je 5 ccm einer Ferrichloridlösung (enthaltend $25{,}9 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ in 5 ccm) und je 10 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit beschickt und danach zentrisch in sechs genau gleiche Lampenzylinder gestellt. Die Zwischenräume wurden mit je 200 ccm einer der folgenden Mischungen beschickt. Zur Füllung wurden überall die Merckschen Präparate pro analysi benutzt. Die Lampenzylinder wurden dann gleichzeitig dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt. Die Präparate waren so rein, daß die Edersche Flüssigkeit im Absorptionsraum sich während der 53 Minuten dauernden Belichtung (im November) völlig klar hielt. Von einer Absorption durch Kalomeltrübung konnte somit keine Rede sein.

Tabelle 13.

Filter	mgr HgCl	Mittel
2 Vol. 4-proz. Ammoniumoxalat + 1 Vol. Wasser	24,7 22,8	23,7
1 Vol. 5-proz. Quecksilberchlorid + 2 Vol. Wasser	24,6 23,6	24,1
2 Vol. 4-proz. Ammoniumoxalat + 1 Vol. 5-proz. Quecksilberchlorid	24,5 22,4	23,5

In der zweiten Versuchsreihe (Tab. 14) wurden die Reagenzgläser mit je 5 ccm Wasser und 10 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit beschicht, wonach die Mischungen durch dreistündiges Durchleiten

von gereinigtem Kohlendioxyd empfindlich gemacht wurden. In den Lampenzylindern kamen hier die gleichen Mischungen wie in der ersten Versuchsreihe, nur mit Wasser im Verhältnis 2 : 1 verdünnt. Das ganze System wurde 5 Minuten lang mit Uviollicht im gewöhnlichen Belichtungsapparat bestrahlt. Nach dieser Zeit war die Edersche Flüssigkeit im Absorptionsraum stark getrübt worden. In den Reagenzgläsern wurde gefunden:

Tabelle 14.

Filter	mgr HgCl	Mittel
Wasser	33,1	33,1
2 Vol. $^{8}/_{3}$-proz. Ammoniumoxalat + 1 Vol. Wasser	37,3 35,8	36,6
2 Vol. $^{5}/_{3}$-proz. Quecksilberchlorid + 1 Vol. Wasser	39,1 38,0	38,6
2 Vol. reine Edersche Lösung + 1 Vol. Wasser	40,1 41,0	40,6

In dieser letzten Versuchsreihe steigen die Werte vom Wasserfilter bis zum „Eder-Filter“. Worauf dies beruht, ist mir nicht ganz klar. Ein Teil dieser Wirkung kommt sicher dadurch zustande, daß die drei stärker brechenden wässerigen Lösungen in den zylindrischen Lampengläsern durch Linsenwirkung mehr Licht in das Reaktionsgefäß senden, als das schwächer brechende Wasser. Der größte Teil der Fehler wird wohl aber darauf beruhen, daß Versuche dieser Art, bei welchen der (minimale) Sauerstoffgehalt der verwendeten Kohlensäure sowie die Durchleitungsgeschwindigkeit von der größten Bedeutung sind, außerordentlich schwierig in der Ausführung sind. Auch der Umstand, daß dieser „Gang“ bei den lufthaltigen Mischungen (Tabelle 13) überhaupt nicht vorkommt, deutet auf die genannte Fehlerquelle hin. Übrigens geht die Abweichung in die entgegengesetzte Richtung von der, welche durch die photochemische Extinktion verursacht werden sollte.

Sehen wir also von diesem, hier belanglosen, Fehler ab, so fragt sich, ob die hier vorhandene Konstanz als ein genügend sicherer Beweis für die Nichtexistenz der photochemischen Extinktion angesehen werden darf. Wenn die spektralen Empfindlichkeitskurven der absorbierenden und der reagierenden Lösungen einander völlig gleich waren, wäre die Frage natürlich damit entschieden.

Nun wurde es aber im vorangehenden Abschnitte gezeigt, daß

sowohl der Zusatz von Eisenchlorid als auch die Entfernung des Sauerstoffs die spektrale Empfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit stets mehr oder weniger verändert. Wenn nun diese Verschiebung so weit ginge, daß die Empfindlichkeitskurve der absorbierenden von derjenigen der reagierenden Flüssigkeit vollständig verschieden wäre, so daß die beiden Kurven kein einziges Spektralgebiet gemeinsam hätten, dann würde die Konstanz der Kalomelwerte natürlich ohne irgendwelche Bedeutung sein.

Geht aber die Verschiebung nur so weit, daß die Empfindlichkeitskurven der absorbierenden und der reagierenden Flüssigkeit einander teilweise decken, dann läßt sich noch etwas aus den Zahlen herauslesen. Denn nach dem Grotthusschen Gesetz ist die Lichtempfindlichkeit in jedem Punkte des Spektrums nur unter Lichtabsorption im gleichen Punkte möglich. Spektralgebiete gemeinsamer Empfindlichkeit müssen deshalb auch Gebiete gemeinsamer Absorption sein. Wenn aber die absorbierende Flüssigkeit in einem Spektralgebiet, für welchen die reagierende Flüssigkeit empfindlich ist, das Licht teilweise absorbiert, so muß sich dies durch einen Kalomelwert kundgeben, der kleiner ist als der hinter dem reinen Wasserfilter erhaltenen.

Die Frage nach der Bedeutung der gewonnenen Zahlen läuft also darauf hinaus, ob es möglich ist nachzuweisen, daß die reinste, lufthaltige Edersche Flüssigkeit mit der reinsten, luftfreien und der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit ein wenn auch nur schmales Spektralgebiet der Empfindlichkeit gemeinsam hat.

Dieser Nachweis läßt sich in der Tat in folgender Weise führen. Aus dem Verzeichnis über die Lichtdurchlässigkeit der benutzten Filter (Seite 209) sieht man folgendes:

Weil die Wirkung hinter dem Grünfilter überall Null war, ergibt die Beobachtung hinter dem „Chinin I" direkt die Wirkung der blauen Linie $\lambda = 436$.

Die Differenz der Filter „Chinin II" und „Chinin I" ergibt die Wirkung der violetten Linie $\lambda = 405$.

Die Differenz der Filter „Blau" und „Chinin II" ergibt die Wirkung der (etwas geschwächten) ultravioletten Linie $\lambda = 365$.

Aus den Tabellen 10—11 erhält man dann folgendes: (s. Tabelle 15, S. 242.)

Die Tabelle 15 zeigt, daß die absorbierende Flüssigkeit und die beiden reagierenden Flüssigkeiten sämtlich für die Linien $\lambda = 436$ und $\lambda = 405$ empfindlich sind.

Tabelle 15.

Edersche Flüssigkeit.

Spektrallinie	lufthaltig	luftfrei	+ 25,9 × 10^{-6} $FeCl_3$
436	0,4	1,4	3,8
405	0,5	1,3	4,3
365	0,0	3,0	8,6

Es ist damit nachgewiesen, daß die reine Edersche Lösung keine meßbare Absorption des (durch Glas gehenden) wirksamen Lichtes ausübt.

Das gleiche habe ich direkt dadurch nachgewiesen, daß ich, mit Hilfe eines Kalkspatspektrographen, das Spektrum der Uviollampe zweimal auf dieselbe photographische Platte mit genau gleichen Expositionszeiten aufnahm; das erste Mal war eine planparallele 1,5 cm dicke Glasküvette mit reinem Wasser, das zweite Mal dieselbe Küvette mit reinster Ederscher Lösung gefüllt, vorgeschaltet. Die beiden Spektrogramme sind völlig identisch.

Wenn dagegen die Edersche Flüssigkeit in eine 1 cm dicke Quarzküvette gefüllt wurde, so ergab sich beim Photographieren eine besondere Absorption, die bei λ 302 und 297 anfing, welche beide ziemlich stark geschwächt wurden, wogegen λ 289 völlig absorbiert wird. Unter denselben Umständen verhält sich das Quecksilberchlorid ganz wie Wasser, wogegen das Ammoniumoxalat die Linie λ 289 etwas schwächt.

Die Edersche Flüssigkeit besitzt somit im Ultraviolett tatsächlich eine eigene Absorption, welche bei den Bestandteilen nicht vorhanden ist. Nach den vorhergehenden Entwicklungen muß diese spezielle Absorption den neugebildeten Komplexen eigen sein, läßt aber gar keinen Schluß auf eine photochemische Extinktion zu.

Die Richtigkeit dieser Betrachtung wird noch dadurch erhärtet, daß, wie es später gezeigt werden wird, diese spezielle Absorption mit einer Lichtempfindlichkeit des Merkurioxalates gar nichts zu tun hat.

Nach diesem Ergebnisse, mit den Resultaten von Burgess und Chapman (für Chlorknallgas) und von Lemoine (für Ferrioxalat) zusammengehalten, scheint mir der Begriff der photochemischen Extinktion, in seiner bisherigen Bedeutung, aus der wissenschaftlichen Photochemie ausscheiden zu müssen.

X. Die Lichtempfindlichkeit der reinen Ederschen Lösung.

In den vorangehenden Abschnitten wurde als „reinste Edersche Flüssigkeit" eine solche bezeichnet, die mit Hilfe der Merckschen Präparate pro analysi dargestellt wurde. Im folgenden soll unter „reine Edersche Flüssigkeit" eine Lösung von ganz reinen Präparaten von Merkurichlorid und Ammoniumoxalat in ganz reinem Wasser verstanden sein. Eine solche Lösung ist sicher bisher nicht dargestellt worden, und es ist, in Anbetracht der Kleinheit der noch merkbaren Verunreinigungen, als sehr zweifelhaft anzusehen, ob sie überhaupt darstellbar ist. Die in dem vorhergehenden Abschnitte dargelegten Beobachtungen lassen jedoch einige Schlüsse auf die Eigenschaften dieser reinen Ederschen Flüssigkeit zu.

Von den Verunreinigungen, welche in den betreffenden Präparaten vorkommen können, ist in allererster Linie das Eisen zu nennen. Wie die Versuche gezeigt haben, nimmt die Lichtempfindlichkeit der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit mit dem Eisengehalt allmählich ab. Die reinste Edersche Flüssigkeit, die ich unter den Händen gehabt habe, war aus dem Merckschen Präparate pro analysi dargestellt. Die Lichtempfindlichkeit dieser Mischung ist außerordentlich gering (s. Figur 2), aber doch erkennbar. Beim Durchleiten von gereinigter Kohlensäure steigt die Empfindlichkeit sehr stark (siehe Tabelle 7); es findet also eine Sauerstoffhemmung statt. Im vorhergehenden[22]) ist aber die Sauerstoffhemmung auf eine Eigentümlichkeit bei der Kalomelfällung durch Ferrooxalat zurückgeführt worden. Wenn diese Erklärung überall Gültigkeit hat, dann muß auch diese reinste Edersche Flüssigkeit eisenhaltig sein. Man konnte natürlich auch daran denken, daß die „reine" Edersche Flüssigkeit (siehe oben) eine besondere Art von Sauerstoffhemmung besaß, welche dann bei sehr kleinen Eisenkonzentrationen zum Vorschein kam. Diese besondere Sauerstoffhemmung würde aber ganz unerklärbar dastehen.

In der gleichen Richtung (d. h. auf Eisengehalt) zeigt die auch bei der reinsten Ederschen Flüssigkeit auftretende Hemmung durch Chromsäure, chromsaure und dichromsaure Salze. Wie ich früher nachgewiesen habe[23]), beruht diese Hemmung wenigstens teilweise darauf, daß die genannten Stoffe das durch die Belichtung gebildete Ferrooxalat augenblicklich oxydieren, bei welcher Oxydation kein Kalomel und kein Kohlendioxyd gebildet wird; das Ferrooxalat wird dadurch der (relativ) langsamen, unter Kalomelfallung verlaufen-

den Autoxydation entzogen. Für eine eisenfreie Edersche Flüssigkeit würde diese Hemmung ebenso unverständlich wie die Sauerstoffhemmung sein.

Wenn es also mindestens als wahrscheinlich betrachtet werden darf, daß auch die reinste Edersche Flüssigkeit eisenhaltig ist, so kann man dazu übergehen, die genaue Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Eisenmenge festzustellen. Die dafür notwendigen Daten finden sich in Tabelle 6 gesammelt. Die letzte Spalte derselben läßt sich jedoch mit Hilfe der Tabelle 2 in folgender Weise spezifizieren (Tabelle 6a):

Tabelle 6a.

t	$\frac{0{,}104}{0{,}021}$	$\frac{0{,}021}{0}$
20	7	—
40	3	7
60	3 } 5	10 } 7
90	6	4
120	4	2
150	—	2

Die berechneten Geschwindigkeitsquotienten und die dazu gehörigen Quotienten der Eisenmengen sind demnach die folgenden (Tabelle 16):

Tabelle 16.

Quot. der Eisenmengen	Quot. der Geschwind.
$\frac{4{,}14}{0{,}414} = 10$	9
$\frac{0{,}414}{0{,}104} = 4$	4
$\frac{0{,}104}{0{,}021} = 5$	5

Nach Tabelle 16 ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ederschen Lösung seiner Eisenmenge proportional.

Es ist wohl dann kein anderer Schluß möglich als der, daß die reinste Edersche Flüssigkeit eine seiner Geschwindigkeit entsprechende Eisenmenge enthält.

Daraus folgt weiter, daß die wirklich reine, d. h. eisenfreie Edersche Lösung an sich nicht lichtempfindlich sein kann.

Diese Auffassung findet durch die in den vorhergehenden Abschnitten mitgeteilten Beobachtungen eine wirksame Stütze.

Im Abschnitte VIII (Seite 211) wurde nachgewiesen, daß die Empfindlichkeitskurve der Ederschen Mischung wesentlich nur von seinem Eisengehalte abhängt. Es deutet dies entschieden darauf hin, daß das Eisen überall die eigentlich treibende Kraft darstellt, und daß das Merkurioxalat nur als ein Reagenz auf die Oxydation des Ferrooxalates aufzufassen ist.

Eine noch kräftigere Stütze ergibt die im Abschnitt IX (Seite 242) bewiesene Tatsache, daß die reinste Edersche Flüssigkeit keine meßbare Menge des durch Glas gehenden Lichtes absorbiert. Wenn das Merkurioxalat oder, nach Roloff, die Merkuri- und Oxalationen die eigentlich lichtempfindlichen Stoffe wären, würde es ganz sonderbar erscheinen, wenn die großen vorhandenen Mengen dieser Stoffe keine meßbare Absorption ausüben sollten. Ist dagegen das Ferri-Ferrooxalat das eigentlich wirksame, so wird die Sache ganz verständlich. Denn, wie die Tabelle 17 und die Figur 5 es zeigt, absorbieren die in der reinsten Ederschen Flüssigkeit vorhandenen, minimalen Eisenmengen keine merkbare Menge des wirksamen Lichtes.

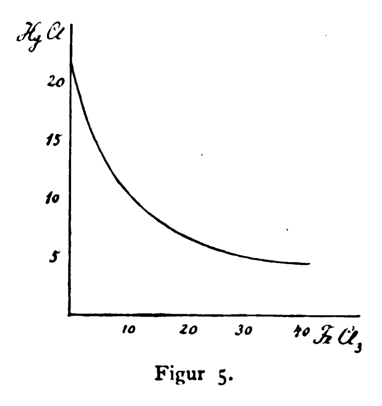
Tabelle 17.

$FeCl_3 \times 10^{-6}$ in 5 ccm	mg HgCl
0	21,3
2,07	18,8
4,14	15,0
8,29	11,5
20,71	6,7
41,43	4,5

Die betreffenden Versuche wurden derart angestellt, daß 6 genau gleiche Reagenzgläser mit je 5 ccm Ferrichloridlösung (enthaltend $25,9 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ in 5 ccm) und je 10 ccm der reinsten Ederschen Mischung beschickt wurden, und in Lampenzylindern zentrisch aufgestellt, welche mit einer Mischung von 2 Volumen $^8/_3$ prozentiger Ammoniumoxalatlösung und 1 Volumen einer Ferrichloridlösung der unten angegebenen Konzentration gefüllt waren. Die Dicke der absorbierenden Schichten war wie gewöhnlich 1,5 cm. Die 6 Lampenzylinder wurden gleichzeitig dem zerstreuten Tageslichte während 45 Minuten ausgesetzt, wonach die in den Reagenzgläsern ausgefallten Kalomelmengen wie gewöhlich bestimmt wurden. Die Konzen-

trationen des Eisenchlorids sind in Mol $FeCl_3 \times 10^{-6}$ pro 5 ccm der Eisenchloridlösung angegeben.

Die hinter dem Wasserfilter ausgefällte Kalomelmenge 21,3 mg würde, wie aus Tabelle 3 und Figur 3 ersichtlich ist, etwa 2,3 Minuten Exposition mit der Uviollampe verlangen. Wie die Figur 4 zeigt, ist nach Verlauf dieser Zeit für keine der oben verwendeten Eisenchloridmengen (in Filterflüssigkeit) die Induktionsperiode zu Ende gekommen. Die in Tabelle 17 und Figur 5 dargestellte Absorptionswirkung kommt somit tatsächlich dem Ferrioxalate zu, nicht aber, wie man im voraus glauben konnte, dem durch die Belichtung gebildeten Ferrooxalat. Wie es weiter unten nachgewiesen wird, kommt der reinsten Ederschen Flüssigkeit ein Eisengehalt von $0{,}3 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ im Liter oder $0{,}0045 \times 10^{-6}$ Mol $FeCl_3$ in



Figur 5.

15 ccm (um der Filterflüssigkeit von 1 Volumen Eisenchlorid und 2 Volumen Ammoniumoxalat vergleichbar zu sein) zu. Eine so minimale Eisenmenge vermag aber (siehe Figur 5) überhaupt keine meßbare Absorption mehr hervorzubringen.

Diese Betrachtungen und Versuche gelten aber nur für denjenigen Teil des Uviollichtes, der das Glas passieren kann. Da aber die Edersche Flüssigkeit, wie oben (Seite 242) gefunden wurde, erst außerhalb dieses Gebietes eine eigene Absorption ausübt, so mußte untersucht werden, ob vielleicht hier eine eigene Lichtempfindlichkeit des Merkurioxalates vorhanden ist.

Zu diesem Zwecke wurden zwei ganz gleiche Bechergläser mit je 35 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit beschickt und in geschwärzte Papphülsen gesetzt, welche dann mit dem betreffenden Glas — resp. Quarzküvetten —, welche sämtlich 1 cm dick waren,

bedeckt wurden. Die beiden Papphülsen wurden dann unter der in schräger Stellung aufgehängten Uviollampe derart aufgestellt, daß die beiden Bechergläser möglichst gleich stark belichtet wurden. Die direkt zu vergleichenden Versuche (3 und 3 a, 4 und 4 a) wurden mit genau gleicher Versuchsanordnung durchgeführt.

Das erste Ergebnis war, daß der größte Teil der wirksamen Strahlen vom Glase verschluckt wird. Während nämlich beim einstündigen Belichten unter der — mit Wasser gefüllten — Glasküvette nur 0,4—0,6 mg Kalomel ausgefällt wurden, ergaben die verschiedenen Versuche für die Quarzküvette Werte von 4,5—6,6 mg Kalomel, je nach dem verschiedenen Abstande der Lampe. Nur $^1/_{10}$ des wirksamen Lichtes vermag somit das Glas zu durchdringen, während die $^9/_{10}$ von niedrigeren Wellenlängen sind. Für das Uviollicht liegt somit die größte Empfindlichkeit zwischen den Wellenlängen λ 313 und 265 $\mu\mu$.

Um der oben aufgeworfenen Frage etwas näher zu treten, wurde zunächst eine Filterlösung hergestellt, welche im Ultraviolett ungefähr dieselbe Absorption wie die Edersche Lösung besitzt. Mit Hilfe der Messungen von P. Krüß[24]) wurde eine alkoholische Fuchsinlösung als sehr zweckmäßig gefunden. Eine Lösung von 0,0016 g Diamantfuchsin in 100 ccm Alkohol (Fuchsin I) schwächt, im Kalkspatspektrographen photographiert, in 1 cm Schicht λ 313 ein wenig und absorbiert λ 302 usw. vollständig. Die zur Hälfte verdünnte Lösung (Fuchsin II) schwächt die Linien λ 302 und 297 ungefähr im gleichen Maße wie die Edersche Flüssigkeit es tut, und absorbiert die mehr kurzwelligen Strahlen vollkommen.

Die Versuche (Tabelle 18 u. 19) ergaben folgendes:

Tabelle 18.

Versuch Nr.	Wasser	Fuchsin I	Quotient
1	4,6	2,0	0,44
2	6,6	2,8	0,43
3	4,5	2,1	0,47

Tabelle 19.

Versuch Nr.	Wasser	Fuchsin II	Quotient
4	4,1	3,1	0,74

Tabelle 18 zeigt, daß die Linien λ 302, 297 usw. wenigstens die Hälfte des wirksamen Lichtes ausmachen. Es sind dies eben

diejenigen Linien, welche von der Ederschen Flüssigkeit teilweise absorbiert werden. Aus Tabelle 19 ersieht man jedoch, daß diese besondere Absorption höchstens $^1/_4$ der gesamten Empfindlichkeit auf sich nehmen kann. Es fragt sich dann, ob man es hier mit einer besonderen Empfindlichkeit des Merkurioxalates zu tun hat, oder ob es sich auch hier nur um Ferrioxalate handelt.

Die Antwort auf diese Frage läßt sich unschwer erhalten. Es wurde oben (Seite 243) dargelegt, daß die Sauerstoffhemmung aller Wahrscheinlichkeit nach nur dem Ferrioxalate, nicht aber dem Merkurioxalate zukommt. Nehmen wir nun vorläufig an, daß dasjenige Viertel der Empfindlichkeit, das von der Fuchsinlösung II eliminiert wird, dem Merkurioxalat zukommt, so muß beim Wegnehmen des Sauerstoffs dieses Viertel unverändert bleiben, während die übrigen drei Viertel, weil zum Ferrioxalat gehörig, dadurch sehr stark erhöht werden müssen. Der Quotient „Fuchsin: Wasser" wird dann stark zunehmen müssen. Wenn dagegen die ganze Empfindlichkeit nur vom Ferrioxalat herrührt, so muß auch diese ganze Empfindlichkeit beim Wegnehmen des Sauerstoffs in gleichem Maße erhöht werden, und der Quotient „Fuchsin: Wasser" muß seinen Wert unverändert beibehalten.

Die Versuche wurden derart angestellt, daß die beiden Portionen der Ederschen Flüssigkeit, nachdem sie in die Bechergläser gefüllt war, im Dunkelzimmer während zwei Stunden mit gereinigter Kohlensäure behandelt wurden. Darauf wurden die Küvetten aufgelegt und die Belichtung wie früher durchgeführt. Es wurden zwei Versuche gemacht, welche den Versuchen 3 und 4 völlig entsprechen (Tabelle 18a u. 19a).

Tabelle 18a.

Versuch Nr.	Wasser	Fuchsin I	Quotient
3a	16,7	9,1	0,55

Tabelle 19a.

Versuch Nr.	Wasser	Fuchsin II	Quotient
4a	11,7	7,2	0,62

Wenn das Merkurioxalat das eine Viertel der gemessenen Empfindlichkeit besaß, sollte, wie aus den Versuchen leicht zu berechnen, der Quotient im Versuch 3a auf 0,86, im Versuch 4a

auf 0,91 steigen. Anstatt dessen findet man im Versuch 3a eine kleine Erhöhung, im Versuch 4a eine kleine Verminderung des Quotienten gegen die entsprechenden Versuche 3 und 4, was in den experimentellen Schwierigkeiten genügend begründet ist.

Diese Konstanz des Quotienten „Fuchsin : Wasser" läßt den ganz bestimmten Schluß zu, daß die reine Edersche Flüssigkeit, d. h. das Merkurioxalat, für Uviollicht (und folglich auch für Sonnenlicht) überhaupt nicht empfindlich ist. Denn, wenn auch das Merkurioxalat eine Sauerstoffhemmung besaß, so würde aus der beobachteten Konstanz zu schließen sein, daß diese Hemmung derjenigen des Ferrioxalates genau gleich wäre, was wohl undenkbar ist. An eine durch Kompensation hervorgebrachte Konstanz ist bei den verschiedenen Versuchsbedingungen der Versuche 3a und 4a auch nicht zu denken.

Gegen die Auffassung von der totalen Unempfindlichkeit der reinen Ederschen Flüssigkeit lassen sich verschiedene Gründe ins Feld führen. Erstens müßte man ja doch diese kleinen Eisenmengen auch auf anderem Wege nachweisen können. Dazu ist zu bemerken, daß dies tatsächlich in den nicht allzu reinen Handelspräparaten ausführbar ist. Im Sublimat des Handels finden sich oftmals braune scharf begrenzte Flecke; schneidet man einen solchen aus, läßt sich damit eine sehr schöne Reaktion auf Ferrisalz erhalten. Mehrere Präparate von Ammoniumoxalat enthalten so viel Eisen (beim Belichten der Lösung als Ferrosalz zugegen), daß die Lösung beim Vermischen mit Sublimatlösung eine Trübung von Kalomel hervorbringt, selbst wenn die Flüssigkeiten lufthaltig sind. Der Schwellenwert liegt[25]) unter diesen Umständen bei ungefähr 0,0005 Millimol Ferrosulfat in 5 (resp. 15) ccm, was einem Gehalt von ca. 0,005 % Eisen im Ammoniumoxalat entspricht. Für die reinste Edersche Flüssigkeit (die Merckschen Präparate pro analysi) läßt sich die Eisenmenge mit Hilfe der Tabelle 6a berechnen. Wenn die Lichtempfindlichkeit, wie oben nachgewiesen, der Eisenmenge proportional sein soll, muß die reinste Edersche Flüssigkeit siebenmal weniger Eisen als die Mischung mit $0{,}021 \times 10^{-6}$ Mol. $FeCl_3$ in 5 ccm enthalten. Daraus ergibt sich, daß die reinste Edersche Flüssigkeit einen Eisengehalt von $0{,}3 \times 10^{-6}$ Mole oder 0,047 mg $FeCl_3$ im Liter enthalten muß. Der Nachweis dieser winzigen Menge liegt wohl außerhalb jeder analytischen Möglichkeit.

Ein zweiter Einwand läßt sich aus den Versuchen von Roloff[21]) entnehmen, welche anscheinend sehr entschieden für die Licht-

empfindlichkeit des Merkurioxalates sprechen. Roloff hat die Änderung, welche die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit beim Zusatz verschiedener Elektrolyte erleidet, untersucht, und dabei eine vorzügliche Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissoziationstheorie erhalten. Er fand sodann, daß Wasserstoff- und Chlorionen den Prozeß hemmen, wogegen Nitrationen beschleunigend wirken.

Alle diese Eigentümlichkeiten habe ich nun an dem einen der Teilprozesse, nämlich der Kalomelfällung durch Ferrosalz, nachweisen können. Die folgenden Tabellen (20—23) enthalten das Versuchsmaterial; die Versuche wurden wie früher beschrieben[26]) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß das Ferrosalz stets mit irgend einem Zusatz vermischt wurde.

Tabelle 20.

I 0,0052 Millimol $FeSO_4$ } in 5 ccm.
II 0,0052 „ „ + 186,1 mg KCl } in 5 ccm.

t	I	II
1	6,8	1,9
2	13,0	2,8
5	17,7	3,0
60	17,7	3,2

Wurde anstatt des Kaliumchlorids eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff zugesetzt, so wurde überhaupt kein Kalomel gefällt.

Tabelle 21.

I 0,0026 Millimol $FeSO_4$ } in 5 ccm.
II 0,0026 „ „ + 253 mg KNO_3 } in 5 ccm.

t	I	II
0,25	1,7	2,8
0,5	4,3	5,1
0,75	6,2	7,3
1	7,6	9,0

Wie die Tabellen 20—23 und die Bemerkung oben auf dieser Seite zeigen, wird die Kalomelfällung durch Wasserstoff- und Chlorionen gehemmt, durch Nitrationen beschleunigt. Aus dem nämlichen Verhalten der Ederschen Flüssigkeit lassen sich somit keine Schlüsse über seine selbständige Lichtempfindlichkeit ziehen.

Außerdem hat aber Roloff im Falle des Kaliumnitrats ein höchst eigentümliches Verhalten gefunden. Mit Hilfe eines nicht

Tabelle 22.

I 0,0052 Millimol $FeSO_4$
II 0,0052 „ „ + 198,0 mg KNO_3
III 0,0052 „ „ + 253,0 „ „
IV 0,0052 „ „ + 565,7 „ „
V 0,0052 „ „ + 646,2 „ „
} in 5 ccm.

t	I	II	III	IV	V
0,25	2,5	3,7	3,6	4,4	3,0
0,5	4,1	6,8	5,6	7,7	—
1	7,3	11,2	9,5	12,8	11,4
2	13,7	17,0	15,7	18,1	—
3	17,5	20,3	—	19,8	17,8
10	19,2	—	—	—	18,2
30	18,8	—	19,5	—	18,0

Tabelle 23.

I 0,0104 Millimol $FeSO_4$
II 0,0104 „ „ + 253 mg KNO_3
} in 5 ccm.

t	I	II
0,5	2,7	3,8
1	5,6	6,6
2	10,5	12,9
5	22,0	25,2

ganz unangreifbaren Raisonnementes kommt er zur Schlußfolgerung, daß die beschleunigende Wirkung des Nitrats bei einer gewissen Menge desselben durch ein Maximum gehen muß, und seine diesbezüglichen Versuche ergeben tatsächlich ein solches Maximum. Wie die Tabelle 22 lehrt, läßt sich ein solches Maximum bei der Kalomelfällung nicht nachweisen. Die dort verwendeten Nitratmengen sind denen vergleichbar, mit welchen Roloff sein Maximum gefunden hat.

Um der Sache etwas näher zu treten, habe ich deshalb versucht, das besprochene Maximum zu reproduzieren. Zu diesem Zwecke wurden je 10 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit mit verschiedenen Mengen von festem Kaliumnitrat versetzt und gleichzeitig belichtet. Als die von Roloff verwendete Edersche Flüssigkeit aber wahrscheinlich nicht so rein wie die hier benutzte gewesen ist, habe ich außerdem in mehreren Versuchsreihen kleine Mengen (1 Tropfen pro 100 ccm der Ederschen Flüssigkeit) von Eisenchlorid zugesetzt, wodurch die in Tabelle 24 oben angeführten Eisenchloridmengen in Mol. 10^{-6} pro Liter herauskommt. Die

beiden ersten Versuchsreihen wurden mit Uviollicht hinter Wasserfilter, die beiden letzten mit zerstreutem Tageslicht ohne Wasserfilter ausgeführt.

Tabelle 24.

g KNO_3	0	2,1	4,14	41,4 × 10^{-6} $FeCl_3$
0,	13,3	14,2	20,6	29,9
0,05	—	—	20,6	30,4
0,1	11,1	12,9	20,4	30,1
0,2	9,1	8,6	20,3	29,6
0,3	8,4	7,9	19,7	28,6
0,4	8,3	6,6	19,2	27,2

Die Versuche geben das unerwartete Resultat, daß der Zusatz von Kaliumnitrat überall die Lichtempfindlichkeit herabsetzt, anstatt beschleunigend zu wirken, wie Roloff es gefunden hat. Auch ich habe in einer einzigen Versuchsreihe mit der reinsten Ederschen Flüssigkeit und zerstreutem Tageslicht eine Beschleunigung gefunden; dieser Versuch wurde jedoch nicht ganz einwandsfrei durchgeführt, und ist deshalb nicht in der Tabelle aufgenommen worden. Weder diese, noch die oben angeführten vier Versuchsreihen zeigen aber irgend ein Zeichen für ein Maximum.

Da nun aber oben nachgewiesen wurde (Tabelle 21—23), daß die Kalomelfällung durch Nitratzusatz beschleunigt wird, so fragt sich, wie es dann mit der hemmenden Wirkung des nämlichen Nitratzusatzes beim Lichtprozesse zugeht. Ob man es vielleicht hier mit einer selbständigen Äußerung von Seiten des Merkurioxalates zu tun hat oder wie.

Nun hat Hartley[27]) bei wässerigen Lösungen von Nitraten, speziell bei dem hier verwendeten Kaliumnitrat, im Ultraviolett ein ausgeprägtes Absorptionsband gefunden, und es war deshalb zu untersuchen, ob diese Absorption hier irgend eine Rolle spielen konnte. Zu diesem Zwecke wurden je 5 ccm einer Eisenchloridlösung (mit 4,14 × 10^{-6} Mol. $FeCl_3$) und je 10 ccm $^8/_3$ prozentigen Ammoniumoxalat hinter einer 1,5 cm dicken Schicht von verschieden konzentrierten Kaliumnitratlösungen mit der Uviollampe gleich lange belichtet (Tabelle 25 und 26), danach mit je 5 ccm Quecksilberchloridlösung versetzt usw. Um auch ganz kleine Eisenmengen in dieser Richtung untersuchen zu können, wurde außerdem die reinste Edersche Lösung (mit ein halbes Volum Wasser verdünnt) in derselben Weise belichtet (Tabelle 27).

Tabelle 25.

Filter	mg HgCl	*t* ber.
Wasser	44,0	30,
1 % KNO_3	37,2	21,5
2 % „	36,7	21,0
4 % „	35,7	20,5

Tabelle 26.

Filter	mg HgCl	*t* ber.
Wasser	36,3	21
0,2 % KNO_3	29,9	18
0,5 % „	24,9	16
1 % „	24,9	16

Tabelle 27.

Filter	mg HgCl	*t* ber.
Wasser	12,6	220
0,2 % KNO_3	4,5	146
0,5 % „	2,4	116
1 % „	2,2	112

In der letzten Reihe der Tabellen finden sich (unter *t* ber.) die aus früheren Beobachtungen interpolierten Belichtungszeiten, welche den entsprechenden Kalomelmengen (hinter dem Wasserfilter) liefern würden, und welche deshalb den Intensitäten des einfallenden Lichtes proportional sein sollen.

Die Tabellen 25—27 zeigen, daß die Absorption der verdünnten Kaliumnitratlösungen tatsächlich eine beträchtliche Bedeutung für die Empfindlichkeit besitzt. Die Abnahme der Empfindlichkeit der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit (Tabelle 24) mit steigendem Nitratgehalt findet dadurch seine Erklärung. Denn die kleinste Nitratmenge, welche dort eine ganz geringe Abnahme verursacht, entspricht der einprozentigen Lösung, welche in den Tabellen 25 bis 27 schon die maximale Absorption aufzeigt.

Das gleiche Ergebnis wurde durch direkte Absorptionsmessungen mit Hilfe des Kalkspatspektrographen erhalten. Beim Photographieren in einer 1,5 cm dicken Glasküvette zeigte sich, daß eine 0,2 prozentige Kaliumnitratlösung die Linie 313 $\mu\mu$ sehr merkbar schwächt, während die einprozentige Lösung die genannte Linie völlig auslöscht und die Linie 334 eben nachweisbar schwächt. Da oben nachgewiesen wurde, daß die Empfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit eben von λ 313 an stark zunimmt, ist es leicht verständlich, daß die Absorption des Kaliumnitrats eine meßbare Hemmung verursachen kann.

Während somit die Versuche von Roloff nicht gegen die Auffassung von der Nichtempfindlichkeit des Merkurioxalates ins Feld

geführt werden können, läßt sich ein weit wichtigerer Einwand aus der Tatsache der Sensibilisierung herausziehen. Wie es erst von Gros,[28]) dann in größerem Umfange von Jodlbauer und Tappeiner[29]) gefunden wurde, läßt sich die Edersche Flüssigkeit durch gewisse fluoreszierende Farbstoffe sensibilisieren. Die genannten Forscher haben jedoch, soweit mir bekannt, nur eine allgemeine Beschleunigung durch Farbstoffzusatz festgestellt, ohne auf die Frage einzugehen, ob hier eine wirkliche optische Sensibilisierung stattfindet. Wie die folgenden Versuche zeigen, liegt aber eine solche tatsächlich vor.

Es wurden Mischungen von je 10 ccm der reinsten Ederschen Flüssigkeit mit je 5 ccm Wasser oder 5 ccm einer 0,0005-normalen Eosinlösung hinter den früher beschriebenen Filtern „Blau" und „Grün" und außerdem hinter einem aus 10 g CrO_3 in 100 ccm Lösung gebildetem Rotfilter dem zerstreuten Tageslichte augesetzt. Die Versuche ergaben folgendes (siehe Tabelle 28; die Zahlen der beiden Versuchsreihen sind nicht im einzelnen vergleichbar):

Tabelle 28.

Filter	Wasser	Eosin
Blau	26,1	47,6
Grün	5,3	41,9
Rot	5,3	9,5

Die Werte für „Grün" sind in der eosinhaltigen Lösung verhältnismäßig weit größer als in der eosinfreien. Das Empfindlichkeitsmaximum ist somit durch Zusatz von Eosin verschoben worden; es liegt eine wirkliche optische Sensibilisierung vor.

Dagegen ist es weder anderen[30]) noch mir gelungen, das Ferrioxalat optisch zu sensibilisieren.

Da nun die in dieser Arbeit vorgeführten Tatsachen alle darauf hinzeigen, daß die beobachtete Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit nur durch und vermittels seines Inhalts von Ferrioxalat zustande kommt, so scheint hier ein unlösbarer Widerspruch vorhanden zu sein.

Ohne auf diese Frage näher eingehen zu können, möchte ich doch schon hier soviel bemerken, daß die genauere Erforschung der hier obwaltenden Verhältnisse, welche eben zur Zeit in vollem Gange ist, die Bedeutung dieses Widerspruchs sehr stark ein-

geschränkt hat. Die betreffenden Versuche werden in einer besonderen Abhandlung zur Veröffentlichung gelangen.

Resultate dieser Arbeit.

1. Die Induktionsperiode der Ederschen Flüssigkeit ist die Zeit, während welcher der gelöste Sauerstoff größtenteils verbraucht wird.

2. Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs auf die Umsetzung der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit nimmt mit abnehmender Eisenmenge sehr stark zu.

3. Die Empfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit hängt in hohem Maße von der Reinheit der benutzten Präparate ab.

4. Weil auch der Sauerstoff von Bedeutung ist, läßt sich die Edersche Flüssigkeit für vergleichende aktinometrische Messungen nicht benutzen.

5. Das Empfindlichkeitsmaximum der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit wandert mit zunehmendem Eisengehalt vom Ultraviolett ins sichtbare Spektrum hinein.

6. Die Empfindlichkeitskurve der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit hängt wesentlich nur von seinem Eisengehalt ab.

7. In der Ederschen Flüssigkeit und ähnlichen komplexen Flüssigkeiten läßt sich aus einer etwaigen besonderen Absorption nicht auf eine photochemische Extinktion schließen.

8. Bis zu der Wellenlänge 313 $\mu\mu$ hinab absorbiert die Edersche Flüssigkeit nicht stärker als reines Wasser. Von etwa 300 $\mu\mu$ ab besitzt sie aber eine eigene Absorption.

9. Selbst die reinste bisher dargestellte Edersche Flüssigkeit ist eisenhaltig.

10. Die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit hängt nur von seinem Eisengehalte ab und ist diesem proportional.

11. Die wirklich reine Edersche Flüssigkeit, d. h. das Merkurioxalat, ist an sich nicht lichtempfindlich.

Literatur und Anmerkungen.

1) Erste Abhandlung: Diese Zeitschr. **7.** 409. 1909.
2) Diese Zeitschr. **8.** 136.
3) Diese Zeitschr. **7.** 429. 1909.
4) Diese Zeitschr. **8.** 145.



5) Jodlbauer, Zeitschr. f. physik. Chemie. **59.** 522. 1907.

6) Diese Zeitschr. **7.** 431. 1907.

7) Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. **II.** 7.

8) Luther u. Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chemie. **56.** 43. 1906.

9) Diese Zeitschr. **8.** 143—44.

10) $3{,}4 \times 10^{-6}$ g $FeCl_3$ pro 10 ccm Edersche Flüssigkeit steigert die Geschwindigkeit auf das siebenfache.

11) Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie. **13.** 340. 1894. — Jodlbauer, Zeitschr. f. physik. Chemie. **59.** 529. 1907.

12) Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. **II.** 10.

13) Diese Zeitschr. **7.** 431. 1909.

14) Erste Abhandlung: Diese Zeitschr. **7.** 415. 1909, Tabelle 3—5 u. Fig. 1.

15) Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. **II.** 13.

16) Abney, Instruction in photography. 11. ed. 566. 1905.

17) Diese Durchlässigkeit des Kupferoxydammoniakfilters für ultraviolettes Licht ist mir aus der Literatur nicht bekannt. Nach Eders Messungen (Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse **IV.** 28. Taf. II) schneidet das Filter bei ungefähr 387 $\mu\mu$ scharf ab. Da aber eben dieses Filter zu photographischen Messungen sehr oft verwendet wird, muß man doch auf diese Durchlässigkeit Rücksicht nehmen.

18) Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse **II.** 14.

19) Siehe doch Pringsheim. Wiedem. Annalen. **32.** 384. 1887.

20) Burgess and Chapman, Journ. chem. Soc. **89.** 1399. 1906.

21) Zeitschr. f. physik. Chemie. **13.** 329. 1894.

22) Diese Zeitschr. **7.** 432. 1909.

23) Diese Zeitschr. **7.** 426. 1909.

24) Zeitschr. f. physik. Chemie. **51.** 257. 1905.

25) Diese Zeitschr. **7.** 421. 1909.

26) Diese Zeitschr. **7.** 421. 1909. Die auf der zitierten Stelle angeführte Konzentration der Ferrosulfatlösung ist durch einen Druckfehler entstellt worden. Sie ist 1,038-molar.

27) Journ. chem. soc. **81.** 556. 1902; **83.** 221. 1903.

28) Zeitschr. f. physik. Chemie. **37.** 188. 1901.

29) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **38.** 2602. 1905.

30) Carey Lea, Amer. Journ. of science. [3] **7.** 200. 1874. — Jodlbauer, Zeitschr. f. physik. Chemie. **59.** 525. 1907.

Köbenhavn, Januar 1910.

(Eingegangen am 21. Januar 1910.)

Über die Absorptionsspektren der Nitrate.

Von

Konrad Schaefer.

Mit 28 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 6.)

V. Experimenteller Teil.

Anorganische Nitrate.

Kaliumnitrat.

Da Kaliumnitrat leicht sehr rein gehalten werden kann, benutzte ich dieses Präparat zu einer größeren Anzahl von Versuchen.

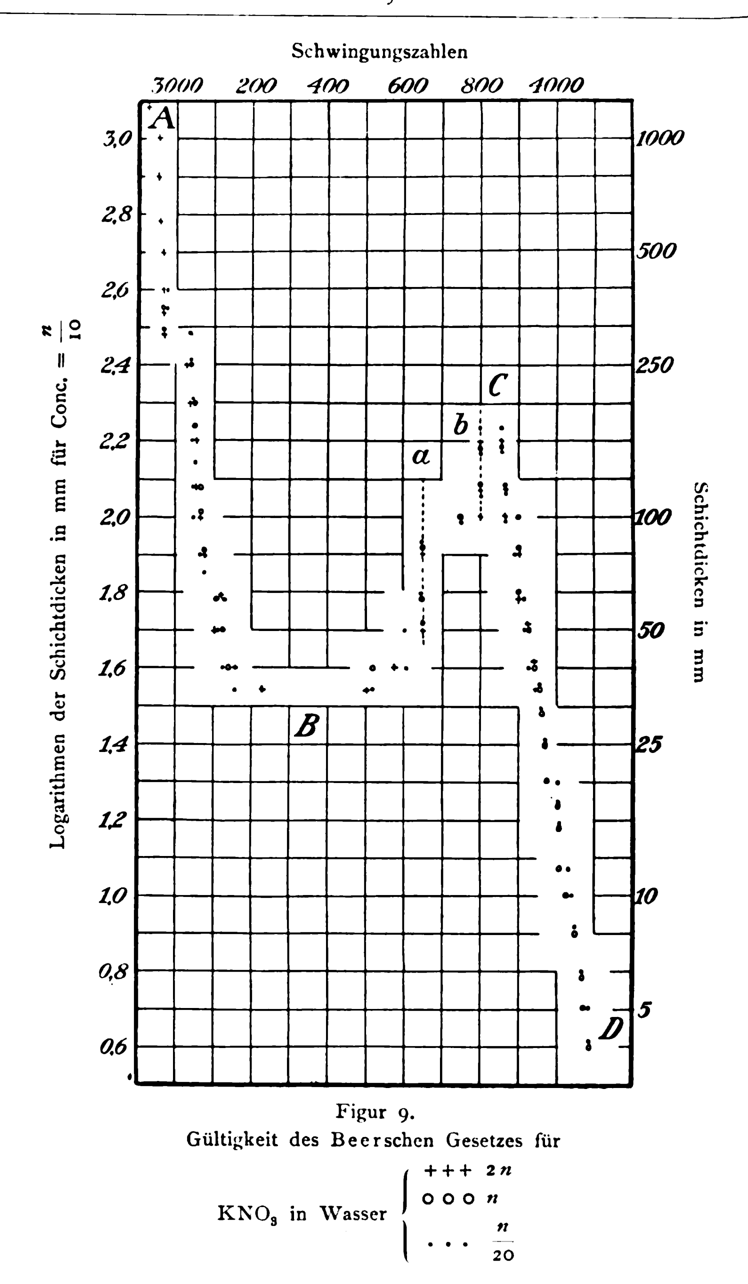
Zur Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurden Lösungen von folgenden Konzentrationen untersucht:

$$3n,\ 2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20,\ n/40;$$

höhere Konzentrationen konnten wegen der begrenzten Löslichkeit nicht hergestellt werden, während bei geringeren Konzentrationen zu große Schichtdicken erforderlich gewesen wären. Vergleichende Versuche zeigten nämlich, daß Wasser in größeren Schichtdicken als 50 cm, wahrscheinlich wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen, merklich absorbiert.

Alle Photogramme zeigten völlige Übereinstimmung der Spektren und somit die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes innerhalb des Konzentrationsgebietes von $3n$ bis $n/40$. Da bei $3n$-Lösungen 48 %, bei $n/40$-Lösungen 90 % des Salzes dissoziiert sind, war auch bei weiterer Verdünnung keine Abweichung vom Beerschen Gesetz zu erwarten.

Die Unabhängigkeit der Absorption vom Dissoziationsgrade konnte auch durch einen Versuch gezeigt werden, bei welchem die Dissoziation durch Zusatz eines diaktinischen Salzes mit gemeinsamem Ion (KCl) zurückgedrängt wurde. Eine Lösung, in welcher das KNO_3 die Konzentration $n/10$, das KCl die Konzentration n hatte, ergab kein anderes Absorptionsspektrum als $n/10\ KNO_3$ in Wasser, trotz-



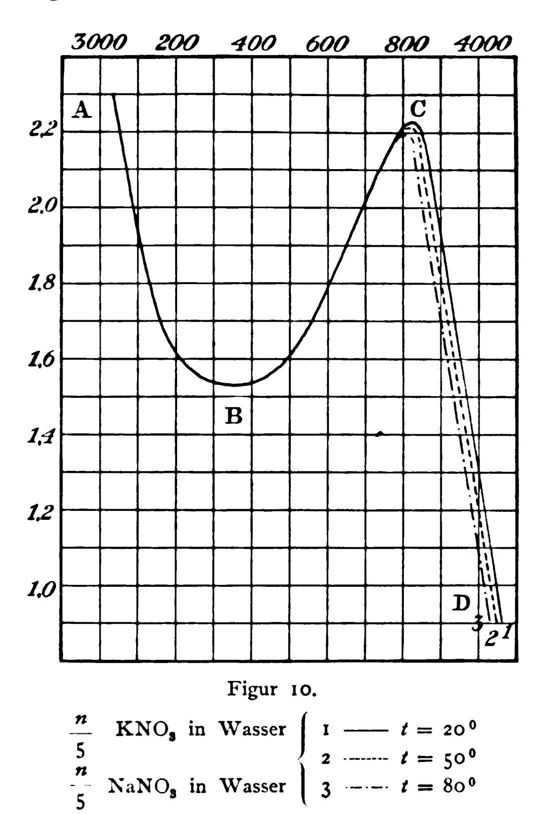
Figur 9.
Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für

KNO_3 in Wasser { + + + $2n$; o o o n; . . . $\frac{n}{20}$ }

dem der Dissoziationsgrad eine wesentliche Veränderung erfahren hatte.

Um den Einfluß der Temperatur festzuhalten, photographierte

ich die Absorptionsspektren einer $n/5$ KNO_3-Lösung bei 20°, 50° und 80°. Wie aus den Schwingungskurven (Figur 10) hervorgeht, bleiben die Teile *AB* und *BC* der Kurve unverändert, hingegen findet mit steigender Temperatur eine Verschiebung von *CD* nach Rot statt. Die selektive Absorption bleibt also völlig unverändert, während die allgemeine Absorption mit steigender Temperatur wächst. Aus diesem Ergebnis läßt sich wohl schließen, daß in Nitratlösungen



Figur 10.

$\frac{n}{5}$ KNO_3 in Wasser, $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ in Wasser: 1 —— $t = 20°$; 2 ------- $t = 50°$; 3 —·—· $t = 80°$

nicht etwa ein Gleichgewicht von zwei verschieden absorbierenden Formen vorliegt, oder wenigstens nicht ein solches, das sich mit der Temperatur verschiebt.

Den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption von KNO_3 konnte ich wegen der Unlöslichkeit des Salzes in nichtwässerigen Stoffen nur in einigen Alkohol-Wassergemischen bestimmen. Untersucht wurde

$n/10$ KNO_3 in 25%, 45% und 75% Alkohol.

Wieder wurde völlige Identität der Absorption gefunden. Die Unterschiede des Dissoziationsgrades, der Dichte, der Dielektrizitätskonstante, wie sie bei diesen Lösungen anzunehmen sind, waren ohne Einfluß auf die Absorption.

Dann untersuchte ich die Absorptionsspektren von $n/5\,KNO_3$ in $n\,HCl$-, ferner $n/5\,KNO_3$ in $n\,NH_3$-Lösungen. Trotzdem es sich hier um eingreifende Änderungen in der Bindung der NO_3-Gruppe handelt, ergab sich kein Unterschied der Absorption.

Nach diesen Ergebnissen schien es mir wichtig zu sein, die Absorption in festem KNO_3 festzustellen. Die Versuchsanordnung ist S. 22 beschrieben. Die geringe Änderung der Dispersion des Spektrums durch die prismatische Wirkung des keilförmigen Schliffs erschwerte die Ausmessung der Spektren nicht, da die entsprechenden Eisenlinien leicht gefunden werden konnten. Weil der Schliff nicht ganz klar war, entstand eine Unschärfe der Photogramme, daher besitzen die Angaben der Absorptionsgrenzen einen etwas geringeren Grad der Genauigkeit.

In folgender Tabelle sind den Schichtdicken und Absorptionsgrenzen des festen KNO_3 die entsprechenden Zahlen für eine $n/10$-Lösung gegenübergestellt, so daß in beiden Fällen die Zahl der absorbierenden Moleküle gleich ist. Das spezifische Gewicht von KNO_3 (fest) wurde mit 2,1 angenommen.

n/10 Kaliumnitrat in Wasser				Kaliumnitrat (fest)			
Schichtdicke in mm	Absorptionsband		End-absorption	Schichtdicke in mm	Absorptionsband		End-absorption
170	3053	3799	3846	0,81	3096	3799	3846
100	3069	3648	3900	0,48	3101	3799	3871
75	3113	3640	3900	0,37	3113	3648	3871
40	3142	3518	3957	0,18	3163	3518	3921

Aus diesen Daten geht hervor, daß auch die Absorptionsspektren von festem KNO_3 mit den Lösungen innerhalb der Versuchsfehler der Methode identisch sind.

Natriumnitrat.

Da Natriumnitrat noch löslicher ist als Kaliumnitrat, konnte das Beersche Gesetz noch für einen weiteren Konzentrationsbereich geprüft und bestätigt werden; Lösungen von

$$4n,\ 2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20,\ n/40$$



besaßen gleiche Absorption. In einer 3*n*-Lösung sind nur 43%, in einer *n*/40-Lösung 96% des Salzes dissoziiert. Diese beträchtlichen Unterschiede waren ohne Einfluß auf die Absorption.

Daher war es auch vorauszusehen, daß, wie beim KNO_3 der Zusatz eines gleichionigen Salzes ebenfalls wirkungslos war. *n*/10 $NaNO_3$ absorbierte in *n* und 2*n* NaCl-Lösung wie in Wasser. Bei der Untersuchung in einer 4*n* NaCl-Lösung wurde eine kleine Abweichung erhalten, die aber der allgemeinen Absorption des NaCl zuzuschreiben ist.

Der Einfluß der Temperatur war der gleiche, wie beim KNO_3. Unveränderlichkeit der selektiven Absorption, Zunahme der allgemeinen Absorption mit höherer Temperatur. Die Schwingungskurven für $t = 20^0$, 50^0 und 80^0 sind mit den entsprechenden Kurven für KNO_3 identisch (Figur 10).

Auch die Absorption von $NaNO_3$ in wässerigen Lösungen von Säuren und Ammoniak blieb unverändert.

n/10 $NaNO_3$ in *n* HCl, *n* H_2SO_4, *n* NH-Lösungen

hatte stets dieselbe Schwingungskurve.

Ammoniumnitrat.

Nach den Ergebnissen bei KNO_3 und $NaNO_3$ war die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für das NH_4NO_3 vorauszusehen. In der Tat waren die Schwingungskurven für

4*n*, 2*n*, *n*, *n*/5, *n*/10, *n*/20-Lösungen

wieder identisch.

Da Ammoniakate des Ammoniumnitrats bekannt sind, so schien mir die Untersuchung von *n*/10 NH_4NO_3 in *n* NH_3-Lösung von Interesse zu sein. Ein Einfluß konnte aber auch in diesen Fällen nicht wahrgenommen werden. Die Untersuchung in konzentrierten NH_3-Lösungen, ferner der Diversschen Flüssigkeit[31]) (Lösungen von NH_4NO_3 und NH_3 ineinander) mußte leider unterbleiben, weil NH_3 in diesen Konzentrationen zu starke Absorption zeigte; vermutlich waren Spuren stark absorbierender Verunreinigungen vorhanden, deren Beseitigung nicht gelang (Figur 11).

Die Absorption von wasserfreien NH_4NO_3 in Methyl- und Äthylalkohol ist zwar der im Wasser sehr ähnlich, doch sind deutliche Unterschiede der Schwingungskurven vorhanden. *n*/2 NH_4NO_3 in Methyl- und Äthylalkohol (Figur 12). Die Abweichungen sind noch größer bei einigen Alkohol-Wassergemischen.[32])

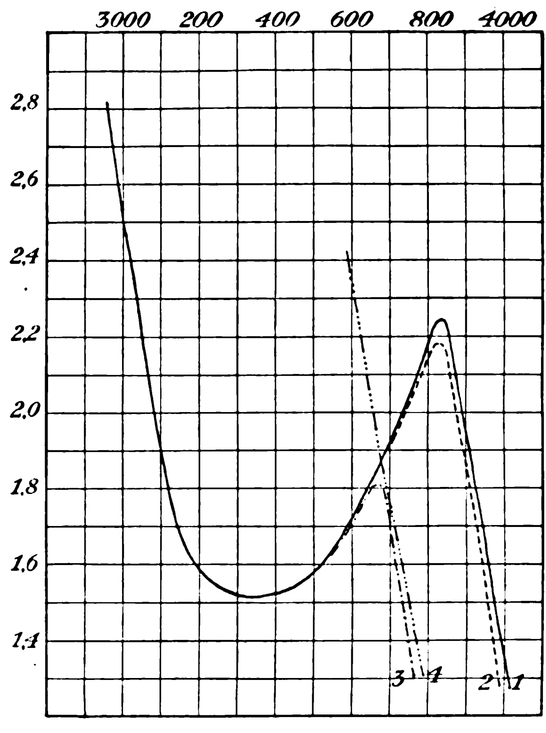


Lithiumnitrat.

Auch hier wurde das Beersche Gesetz gültig befunden bei den Konzentrationen

$$2n, n, n/2, n/5, n/10, n/20, n/40,$$

ebenso änderte die Lösung in n HCl die Absorption nicht. Die Absorption von $n/2$ $LiNO_3$ in n HCl war identisch mit der von



Figur 11.

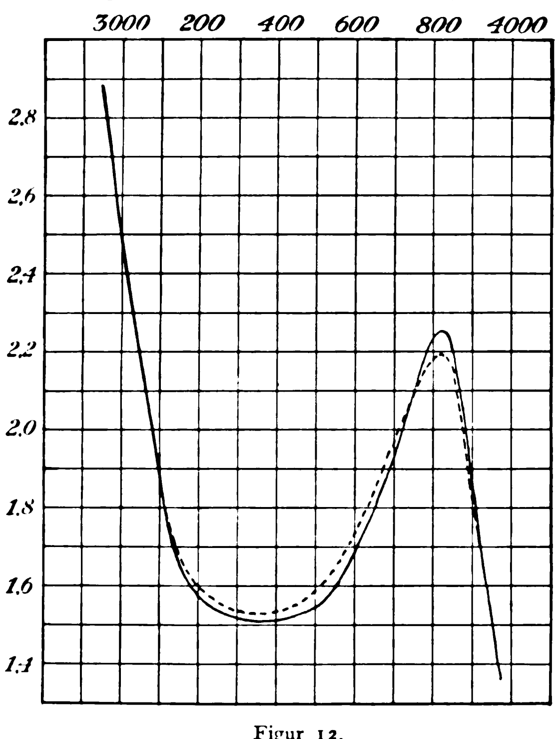
$\frac{n}{2}$ NH_4NO_3
1 ——— in Wasser
2 ------ in n NH_3-Lösung
3 —-—- in conc. NH_3-Lösung
4 —···— Absorption der conc. NH_3-Lösung

$n/2$ $LiNO_3$ in Wasser. Dagegen traten bei Lösungen von wasserfreiem $LiNO_3$ in Methylalkohol und Äthylalkohol Abweichungen auf (Figur 13).

Die Schwingungskurven für $n/5$ $LiNO_3$ in Äthylalkohol bei $+ 20^0$ und $- 78^0$ zeigten keinen wesentlichen Unterschied.

Silbernitrat.

Die Untersuchungen der Absorption des Silbernitrats boten einige Schwierigkeiten, für deren Gründe nur Vermutungen angeführt werden können. Während die Messungen an den Alkalinitraten sehr gut reproduzierbar waren, zeigten Messungen an Silbernitrat zuweilen Abweichungen. Trotzdem die Lösungen völlig klar waren und auch am Tageslicht unverändert blieben, könnte vielleicht ein

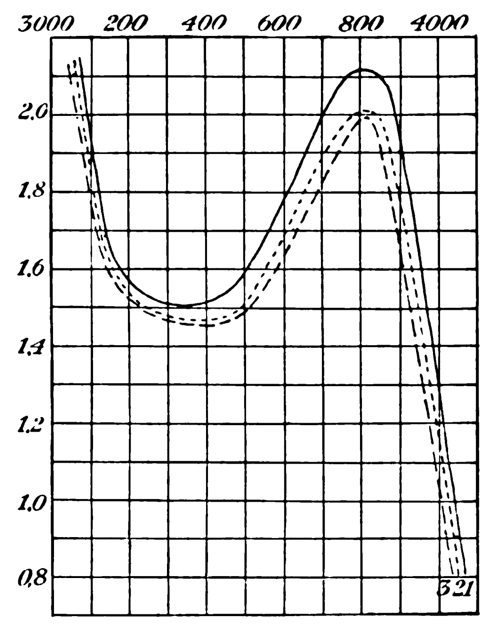


Figur 12.

$\frac{n}{2}$ NH_4NO_3 { —— in Wasser; ---- in Methylalkohol

geringfügiger Gehalt an Chlorsilber eine störende allgemeine Absorption bewirkt haben. Denkbar wäre es auch, daß durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine geringe Nitritbildung stattgefunden hätte. Noch größere Schwierigkeiten boten alkoholische Lösungen von $AgNO_3$, eine Beobachtung, die später auch Baly[33]) gemacht hat. Ich habe daher von einer Angabe der unsicheren Messungen an alkoholischen Silbernitratlösungen Abstand genommen und will nur bemerken, daß jedenfalls $AgNO_3$ in alkoholischen Lösungen nicht dieselbe Absorption hat wie in wässerigen Lösungen

Das Beersche Gesetz ist für wässerige Lösungen des Silbernitrats nicht gültig, wie aus den Kurven für eine 2 *n* und *n*/10-Lösung hervorgeht (Figur 14). Bei konzentrierten Lösungen wächst die Absorption und zwar in der Weise, daß die allgemeine Absorption des Silbers, welche sich über die Nitratabsorption lagert, wächst, während die NO_3-Absorption höchstwahrscheinlich unverändert bleibt Figur 15).



Figur 13.

$\frac{n}{5}$ $LiNO_3$ } 1 —— in Wasser, 2 ------ in Äthylalkohol, 3 — — in Methylalkohol

Die Differenzmethode, durch die die Absorption des Silbers nachgewiesen wurde, ist früher als Beispiel angeführt worden, so daß hier darauf verwiesen werden kann.

Thallonitrat.

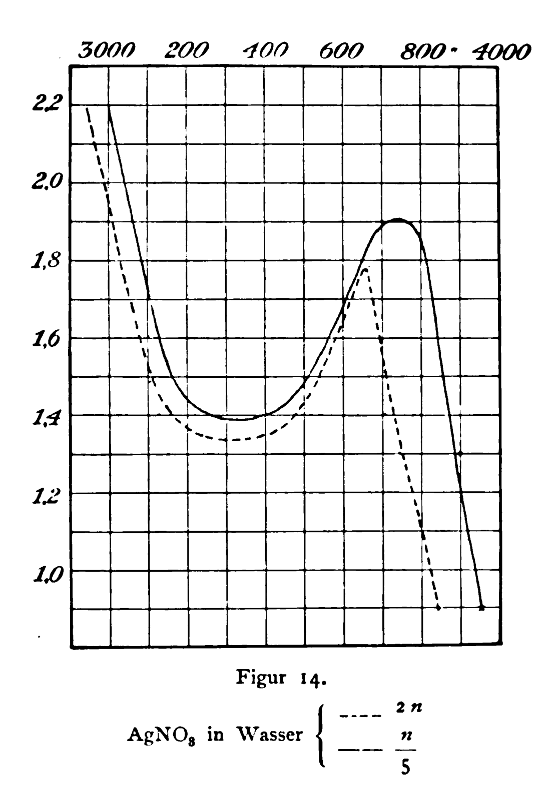
Ähnliche Verhältnisse, wie sie für die Absorption der $AgNO_3$ maßgebend sind, wurden auch beim $TlNO_3$ gefunden.

Das Beersche Gesetz ist für Lösungen von $TlNO_3$ nicht gültig; konzentriertere Lösungen absorbieren verhältnismäßig stärker (Fig. 16).

Der Einfluß der allgemeinen Absorption des Tl konnte wieder durch Differenzmethoden nachgewiesen werden.

I. $n/5$ KNO_3—Wasser
II. $n/5$ KNO_3—$n/10$ K_2SO_4
III. $n/5$ $TlNO_3$—$n/10$ K_2SO_4
IV. $n/10$ Tl_2SO_4—$n/5$ KNO_3
V. $n/20$ KNO_3—Wasser
VI. $n/20$ KNO_3—$n/40$ K_2SO_4
VII. $n/20$ $TlNO_3$—$n/40$ K_2SO_4
VIII. $n/40$ $TlSO_4$—$n/20$ KNO_3.

Die Schwingungskurven für die Kombinationen I. und II. sowie V. und VI. waren gleich, woraus zu schließen ist, daß K_2SO_4 in der angewendeten Konzentration diaktinisch ist. Die Kurven II. und III.



Figur 14.

$AgNO_3$ in Wasser { ---- $2n$; —— $\frac{n}{5}$ }

ferner VI. und VII. waren merklich verschieden; während die Kurven III. und IV. wieder fast gleich wurden. Deshalb kann die Verschiebung der $TlNO_3$-Kurve gegen die KNO_3-Kurve nicht darauf zurückzuführen sein, daß das Tl die NO_3-Schwingungen beeinflußt, sondern die allgemeine Absorption des Tl bewirkt die scheinbare Verschiebung der NO_3-Absorption. Die kleinen Unterschiede der Kurven III. und IV. sind durch die verschiedene Bindung des Tl in den undissoziierten Molekülen Tl_2SO_4 und $TlNO_3$ zu erklären, zumal da die Kurven VII. und VIII. fast identisch waren.

Bariumnitrat.

Die geringe Löslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ erlaubte nur die Prüfung des Beerschen Gesetzes für die Konzentrationen

$$n/4, \; n/10, \; n/20, \; n/40.$$

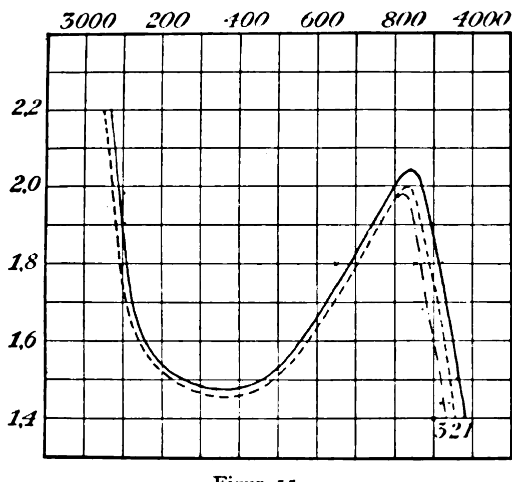
Innerhalb dieses Bereiches ergab sich die völlige Gültigkeit des Gesetzes.

Strontiumnitrat.

Für die Konzentrationen

$$n/2, \; n/4, \; n/10, \; n/20, \; n/40$$

war ebenfalls das Beersche Gesetz gültig.



Figur 15.

1 —— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{10}$ Na_2SO_4

2 ---- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{5}$ $AgClO_3$

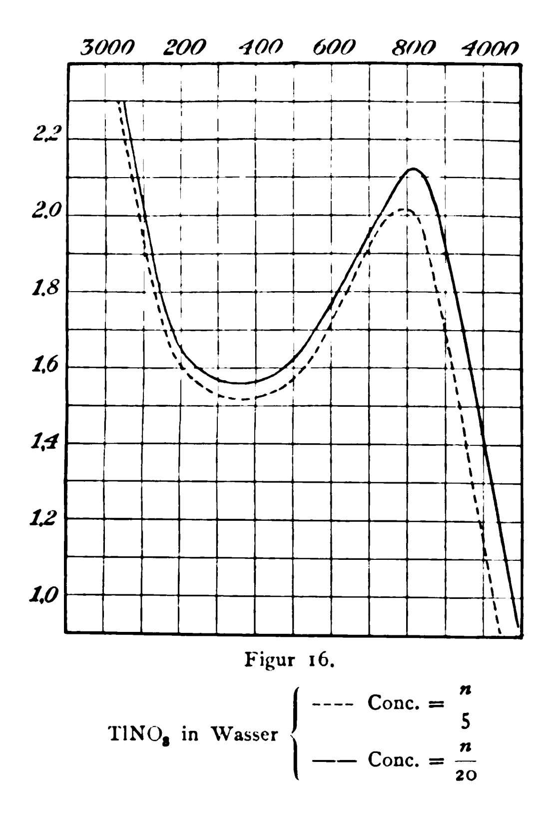
3 —·— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{10}$ Tl_2SO_4

Calciumnitrat.

Die Reinigung des Salzes bot wegen seiner großen Löslichkeit nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Durch vielfache Kristallisation erhielt ich schließlich ein Präparat, dessen Reinheit auch analytisch festgestellt wurde.

Da das wasserfreie Salz in Alkohol löslich ist, versuchte ich zuerst das $Ca(NO_3)_2$ durch Erhitzen zu entwässern. Es zeigte sich aber, daß es kaum möglich war, auf diesem Wege ein wasserfreies

Präparat zu erhalten, das völlig frei von basischen Salzen war. Die Trocknung im Exsikkator erfolgt sehr langsam und unvollständig, weil der Dampfdruck des Wassers über dem teilweise entwässerten Salze sehr gering ist. Sehr gut gelang die Entwässerung mit dem in Figur 8 gezeichneten Apparate, wenn dieser mit der Quecksilberpumpe fast vollständig evakuiert wurde. Nach wenigen Tagen trat Gewichtskonstanz ein. Dann wurde das entwässerte Salz in abso-



Figur 16.

$TlNO_3$ in Wasser { ---- Conc. = $\frac{n}{5}$; —— Conc. = $\frac{n}{20}$ }

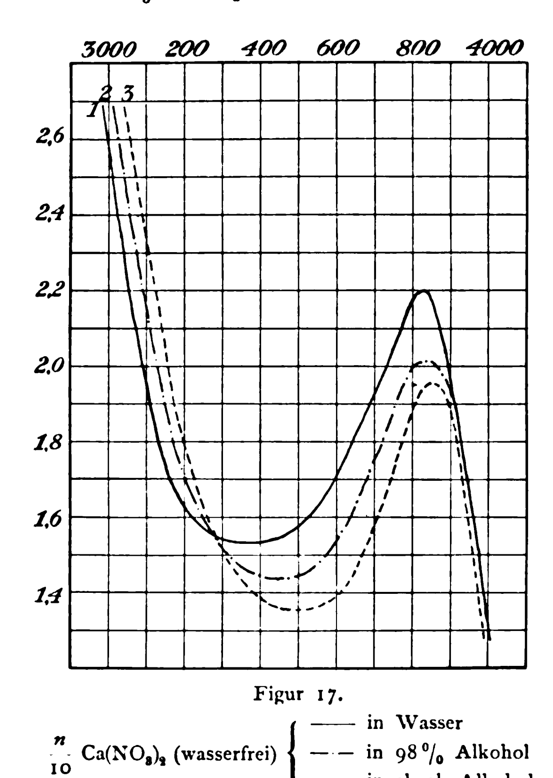
lutem Alkohol gelöst. Die alkoholischen Lösungen zeigten eine schwache Trübung ($CaCO_3$?), so daß noch eine Filtration durch ein gehärtetes Filter nötig war. Aus diesem Grunde ist die Schwingungskurve für wasserfreies $Ca(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol etwas unsicher; denn erfahrungsgemäß können schon sehr geringe, für das Auge nicht mehr wahrnehmbare Trübungen eine beträchtliche Allgemeinabsorption im Ultraviolett verursachen (Figur 17).

Für die Konzentrationen

$$2n, \; n, \; n/4, \; n/10, \; n/20$$

zeigt das Beersche Gesetz nicht völlige Gültigkeit, doch sind die Abweichungen gering. Wahrscheinlich sind in sehr konzentrierten Lösungen komplexe Moleküle und Ionen anzunehmen, deren Allgemeinabsorption diese Abweichungen verursachen könnte.

Das beträchtlich veränderte Absorptionsspektrum des wasserfreien $Ca(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol ist nicht leicht zu erklären. Jedenfalls ist die NO_3-Absorption noch durch andere Absorptions-



Figur 17.

$\frac{n}{10}$ $Ca(NO_3)_2$ (wasserfrei) { —— in Wasser; — — in 98 % Alkohol; -·-·- in absol. Alkohol }

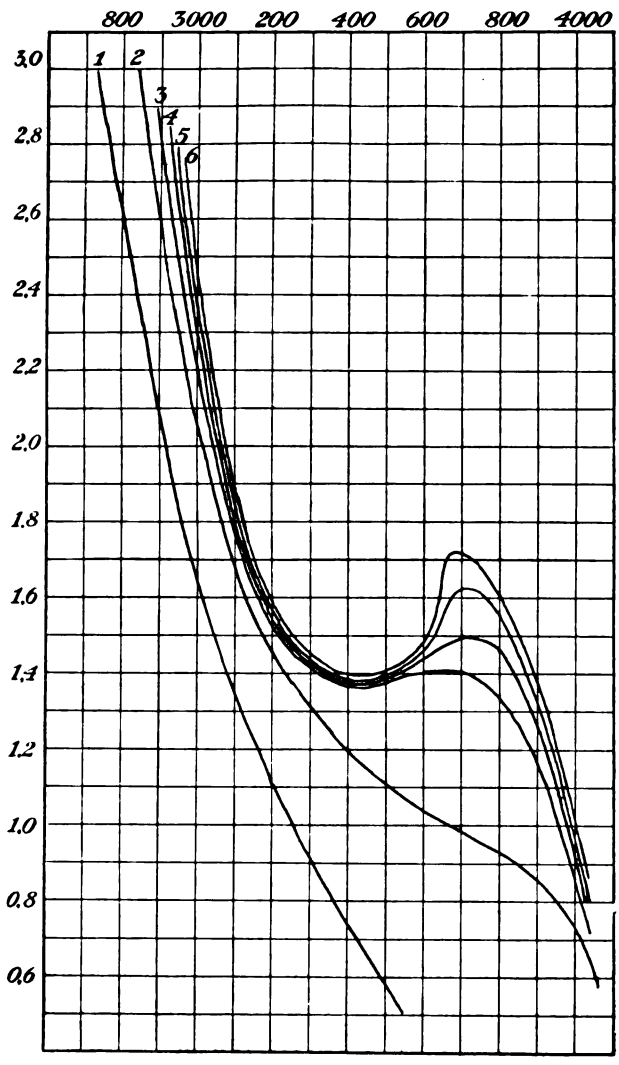
erscheinungen überdeckt. Zum Teil ist, wie erwähnt, eine vermutlich minimale Trübung der Lösung zu berücksichtigen. Dann haben es die Untersuchungen von Völlmer[34]) und Woelfer[35]) wahrscheinlich gemacht, daß in alkoholischen Calciumnitratlösungen beträchtliche Assoziation sowie die Bildung selbstkomplexer Ionen anzunehmen ist.

Die Kurven Figur 17 zeigen, daß schon ein geringer Zusatz von Wasser (2 %) eine starke Annäherung an die Absorptionsverhältnisse in reinem Wasser herbeiführt.

Bleinitrat.

Die Untersuchung der Konzentrationen

$2n$, n, $n/5$, $n/10$, $n/20$, $n/40$



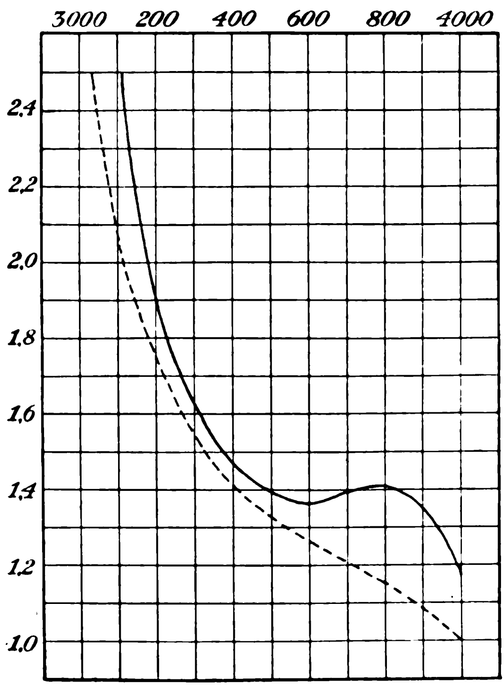
Figur 18.

$Cu(NO_3)_2$ in Wasser	1 — $3{,}5\,n$	4 — $\frac{n}{10}$
	2 — n	5 — $\frac{n}{20}$
	3 — $\frac{n}{2}$	6 — $\frac{n}{40}$

ergab annähernd Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Bei höheren Konzentrationen sind geringe Abweichungen festzustellen.

Kupfernitrat.

Während schon beim $AgNO_3$ und $TlNO_3$ das Metall für den ultravioletten Bereich des Spektrums nicht mehr als völlig durchlässig zu betrachten ist, herrscht beim $Cu(NO_3)_2$ die allgemeine



Figur 19.

$\frac{n}{10}$ $Cu(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20^0$ / - - - $t = 80^0$

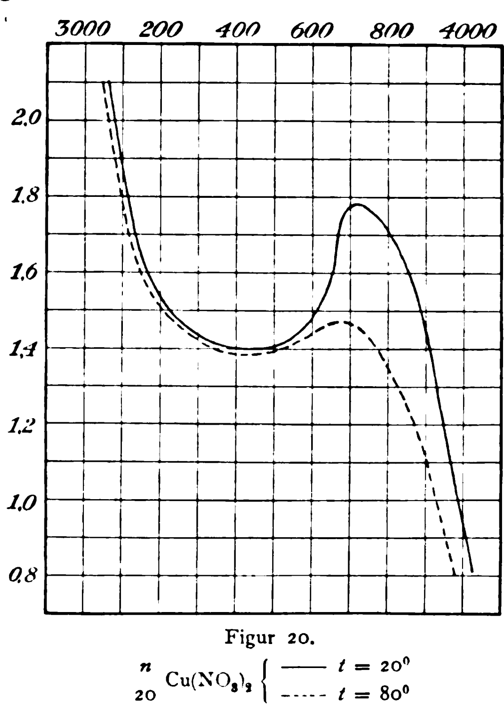
Absorption des Cu im Ultraviolett so sehr vor, daß ganz veränderte Absorptionsspektren entstehen. Hartley fand bei $Cu(NO_3)_2$ überhaupt keine Andeutung der NO_3-Absorption.

Aus der umfangreichen Literatur[36]) über die optischen Eigenschaften der Kupfersalze geht hervor, daß die Absorption des Cu bei den meisten Kupfersalzen verschieden ist, daß aber die Absorptionsspektren bei zunehmender Verdünnung immer ähnlicher werden. Während für $CuSO_4$ das Beersche Gesetz für alle Konzentrationen gültig ist, soll für $Cu(NO_3)_2$ das Beersche Gesetz nur für den blauen,



nicht für den roten Teil des Spektrums gelten.[37]) Wie die folgenden Untersuchungen ergeben, ist auch diese Angabe nicht richtig; vielmehr wächst die Absorption mit zunehmender Konzentration.

Figur 18 zeigt die Schwingungskurven. Aus den Verschiebungen nach kürzeren Wellenlängen bei zunehmender Verdünnung geht hervor, daß die allgemeine Absorption des Kupferkomplexes abnimmt; schließlich verdeckt sie nur noch wenig die NO_3-Absorption, welche dieselbe Lage hat wie bei anderen Nitraten.



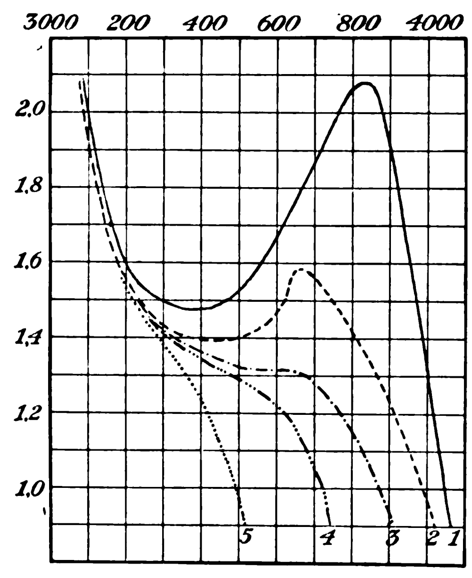
Figur 20.

$\frac{n}{20}$ $Cu(NO_3)_2$ { —— $t = 20^0$ / ----- $t = 80^0$

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption von $Cu(NO_3)_2$-Lösungen ist in Figur 19 und 20 verzeichnet. Hier findet mit steigender Temperatur ein starkes Anwachsen der allgemeinen Absorption statt, die bei der Konzentration $n/10$ zu einer vollständigen Verdeckung der NO_3-Absorption führt, während bei $n/20$-Lösungen nur eine Abschwächung des Bandes (der Persistence) stattfindet.

Um den Beweis zu führen, daß bei dem Absorptionsspektrum des $Cu(NO_3)_2$ nur eine Übereinanderlagerung, nicht eine gegenseitige Beeinflussung der Cu- und NO_3-Absorption vorliegt, schien es wünschenswert zu sein, auch die gemeinsame Absorption von $NaNO_3$ und $CuSO_4$, ferner von $NaNO_3$ und Cu-Acetat festzustellen.

Es war nicht anzunehmen, daß etwa $Cu(NO_3)_2$ und die Kombination $NaNO_3$—$CuSO_4$ dieselbe Absorption ergeben würden; denn durch die Messungen von Ewan, Magnanini, Müller war für das sichtbare Spektrum, von Byk für das Ultraviolett festgestellt worden, daß die Absorption verschiedener Kupfersalze bei unvollständiger



Figur 21.

1 —— $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — Wasser

2 ----- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{40}$ $CuSO_4$

3 -·-·- $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{20}$ $CuSO_4$

4 -··-·· $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{10}$ $CuSO_4$

5 ········ $\frac{n}{5}$ $NaNO_3$ — $\frac{n}{5}$ $CuSO_4$

Dissoziation beträchtliche Unterschiede zeigt. In Figur 21 sind die Kurven für folgende Kombinationen

$$n/5\ NaNO_3—n/5\ CuSO_4$$
$$n/5\ NaNO_3—n/10\ CuSO_4$$
$$n/5\ NaNO_3—n/20\ CuSO_4$$
$$n/5\ NaNO_3—n/40\ CuSO_4$$

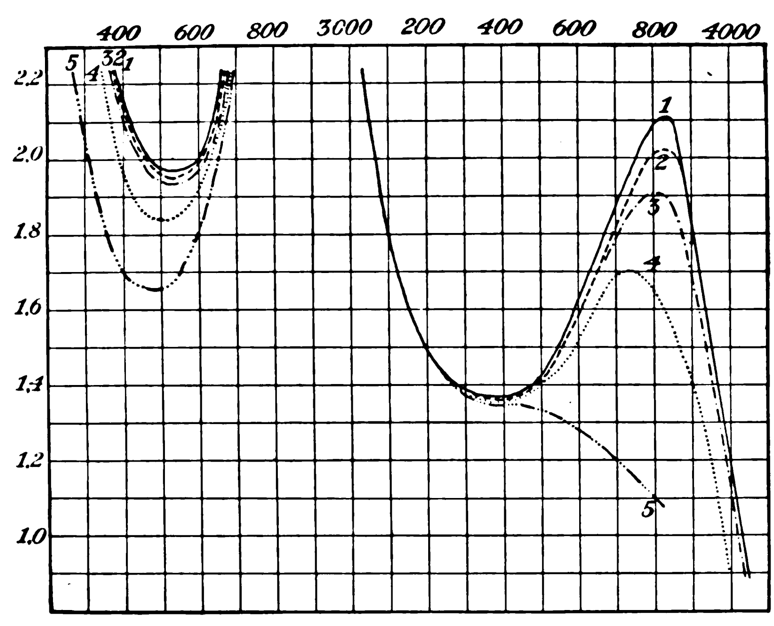
angegeben. Die Form der Kurven zeigt große Ähnlichkeit mit den Kurven des $Cu(NO_3)_2$ (Figur 17). Die Abweichungen sind darauf

zurückzuführen, daß in konzentrierten Lösungen die Absorption des Cu-Komplexes in $Cu(NO_3)_2$ größer ist, als bei $CuSO_4$.

Die Kurve für

$$n/5\ NaNO_3 - n/10\ \text{Cu-Acetat}$$

zeigt die wesentlich stärkere allgemeine Absorption des Cu-Acetats, welche keine NO_3-Absorption mehr erkennen läßt.



Figur 22.

$Ni(NO_3)_2 + 6aq$
- 1 ——— in Wasser
- 2 -------- in 40% Alkohol
- 3 —·—· in 70% Alkohol
- 4 ········ in 90% Alkohol
- 5 —··— in abs. Alkohol

Nickelnitrat.

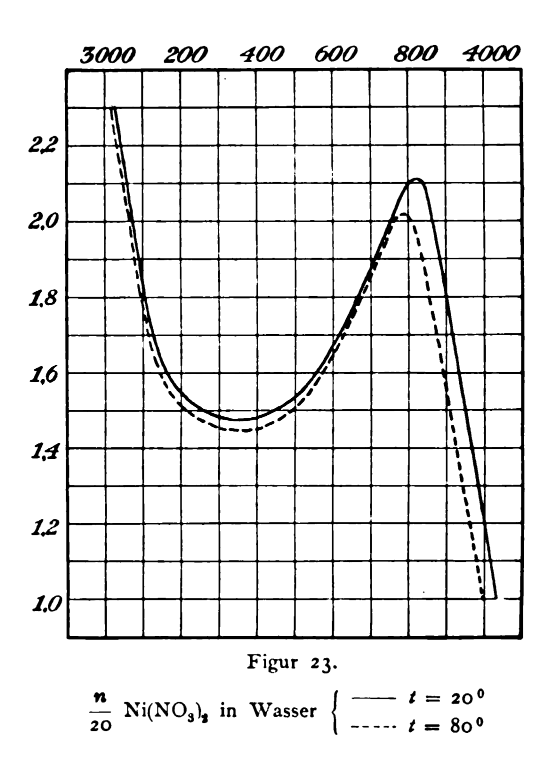
Das Absorptionsspektrum des $Ni(NO_3)_2$ läßt zwei Absorptionsbänder erkennen, von denen das eine Band im sichtbaren Spektralgebiet dem Ni zukommt, während das andere im Ultraviolett durch die NO_3-Absorption entsteht. Somit schien dieses Salz besonders geeignet zu sein, um die optischen Eigenschaften der Ni- und NO_3-Komplexe in derselben Lösung gesondert studieren zu können.

Im Gegensatz zum Kupfernitrat scheint für das Nickelnitrat das

Beersche Gesetz gültig zu sein. Eine geringe Zunahme der Absorption mit höheren Konzentrationen konnte zwar im äußersten Ultraviolett erkannt werden, doch waren die Verschiebungen von der Größenordnung der Fehlergrenzen der Methode. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Konzentrationen

$$2n,\ n,\ n/2,\ n/5,\ n/10,\ n/20$$

Da $Ni(NO_3)_2 + 6\,aq.$ auch in Alkohol löslich ist, versuchte ich auch das Salz zu entwässern.



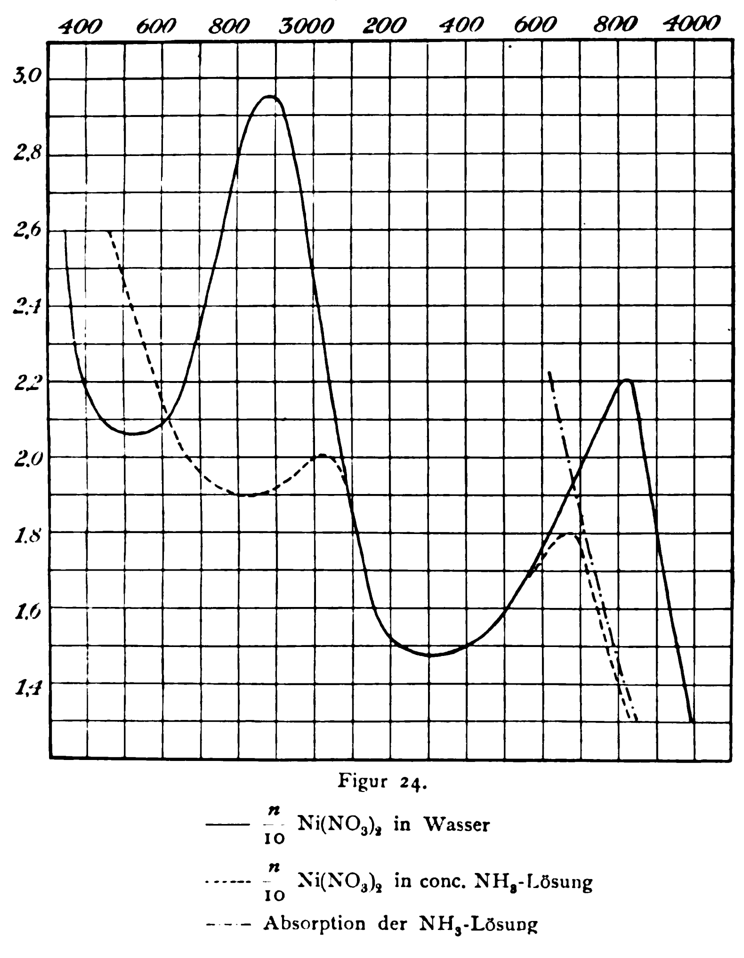
Figur 23.

$\frac{n}{20}$ $Ni(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20^0$; ----- $t = 80^0$ }

Leider scheint wasserfreies $Ni(NO_3)_2$ nicht existenzfähig zu sein. Beim Erwärmen tritt sehr bald Zersetzung ein; jedoch auch die Entwässerung im Exsikkator über P_2O_5 war nicht ohne Zersetzung möglich. Nach Verlust einer gewissen Menge des Kristallwassers ist auch bei Zimmertemperatur die Angabe von Stickoxyden zu beobachten. Es blieb schließlich ein basisches Salz zurück, das sich zwar in Alkohol klar löste, welches sich aber für die geplanten Untersuchungen nicht eignete. Für die Messung des Absorptionsspektrums des $Ni(NO_3)_2$ in Alkohol mußte also das kristallwasser-

haltige Salz benutzt werden, wodurch diese Bestimmungen natürlich an Interesse verlieren.

Die Absorptionsspektren von $n/10\,Ni(NO_3)_2$ in Wasser, ferner in 40%, 70%, 90% und absolutem Alkohol zeigten eine allmähliche Veränderung, welche in den Schwingungskurven Figur 22 zum Ausdruck kommt.



Figur 24.

—— $\frac{n}{10}$ $Ni(NO_3)_2$ in Wasser

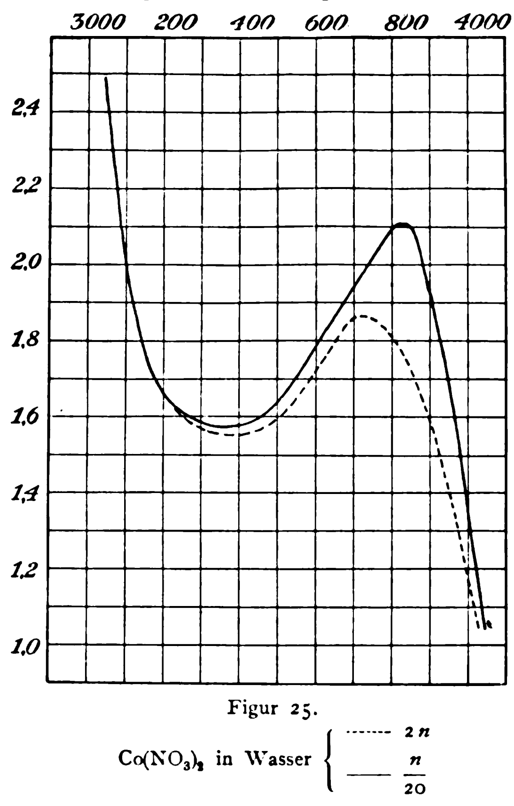
······ $\frac{n}{10}$ $Ni(NO_3)_2$ in conc. NH_3-Lösung

–·–·– Absorption der NH_3-Lösung

Das dem Ni-Komplex zugehörige Absorptionsband vertieft sich im Sinne einer wachsenden Absorption; gleichzeitig findet eine schwache Verbreiterung nach dem Ultraviolett, eine starke Verbreiterung nach Rot statt. Das Nitratband wird ebenfalls vertieft und seine Persistence abgeschwächt; es ist auffällig, daß die Absorptionsgrenze AB (die mit der Normalkurve z. B. von KNO_3 zu-

sammenfallt) unverändert bleibt. Erst von dem Umkehrpunkt *B* der Kurve beginnt die Absorption zu wachsen, und zwar erfolgt die Zunahme der Absorption so stark, daß bei der Kurve von $Ni(NO_3)_2$ in absolutem Alkohol keine selektive Nitratabsorption mehr wahrzunehmen ist.

Es ist schwer zu entscheiden, ob dieser Übergang von selektiver Absorption in allgemeine Absorption nur auf eine wachsende



Figur 25.

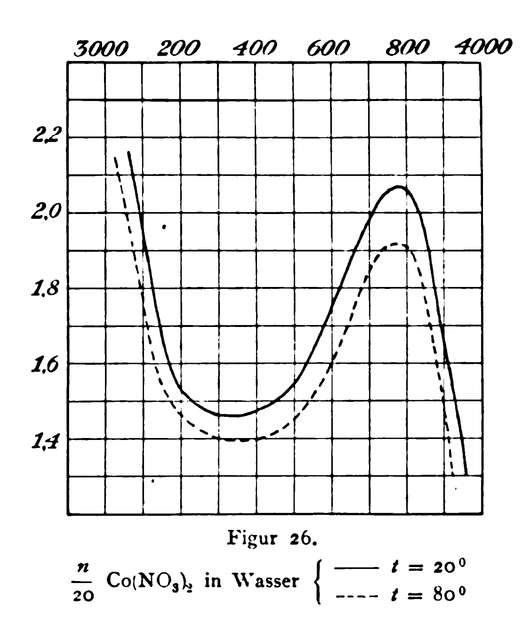
$Co(NO_3)_2$ in Wasser { ------- 2 *n*; —— $\frac{n}{20}$ }

allgemeine Absorption des Ni-Komplexes, die etwa bei 3200 beginnt, zurückzuführen ist. Jedenfalls besteht auch in wässeriger Lösung eine allgemeine Absorption des Ni, wie aus einem Vergleich mit der Kurve der KNO_3 hervorgeht. Andererseits liegt die Vermutung einer konstitutiven Änderung nahe.

Die Zunahme der allgemeinen Absorption mit steigender Temperatur ist aus den Schwingungskurven Figur 23 zu ersehen.

Die Unabhängigkeit der Absorption des Ni-Komplexes von der Nitratabsorption wird noch durch den Vergleich der Absorptions-

spektren von $Ni(NO_3)_2$ mit Nickelnitratammoniakat bestätigt (Figur 24). Der Ni-Ammoniakkomplex hat, wie bekannt, ein völlig verändertes Absorptionsspektrum. Die Nitratabsorption ist aber unverändert geblieben; die stärkere Endabsorption ist lediglich durch Verunreinigungen des Ammoniaks bedingt, wie auch an der Absorptionskurve der benutzten Ammoniaklösung zu erkennen ist.



Figur 26.

$\frac{n}{20}$ $Co(NO_3)_2$ in Wasser { —— $t = 20^0$; ---- $t = 80^0$ }

Kobaltonitrat.

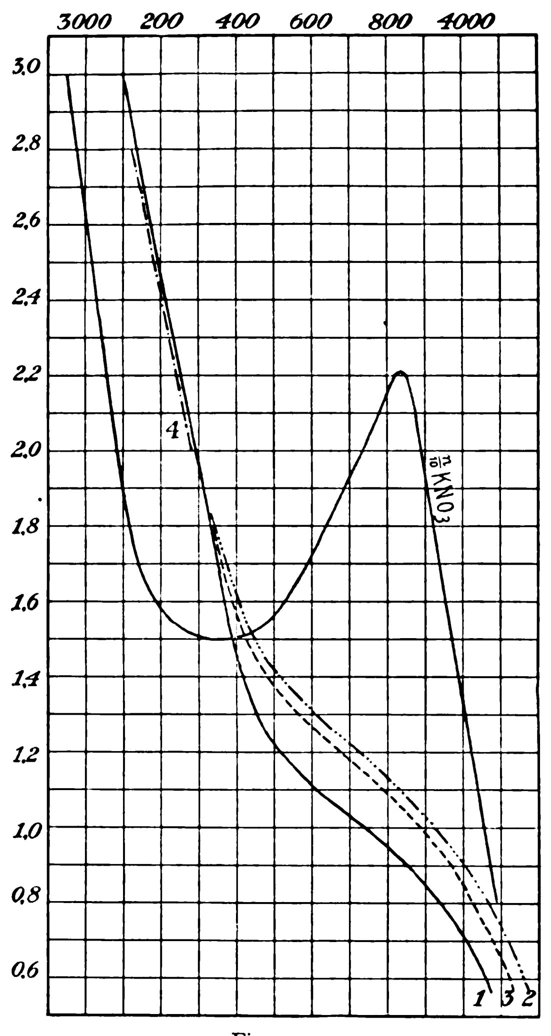
Da die Dispersion des Quarzspektrographen in dem sichtbaren Teil des Spektrums, in welchem die Absorption des Co stattfindet, sehr gering war, und außerdem der Eisenbogen für diesen Spektralbereich als Lichtquelle wenig geeignet ist, beschränkte ich mich auf die Untersuchung der NO_3-Absorption.

Die Abweichung vom Beerschen Gesetz ist sehr beträchtlich. Auch hier konnte wieder die Beobachtung gemacht werden, daß die allgemeine Absorption im Ultraviolett bei konzentrierten Lösungen größer ist als bei verdünnten Lösungen (Figur 25).

In Übereinstimmung mit dieser Ansicht steht die Veränderung der Absorption mit der Temperatur. Die Verschiebung der Schwingungskurve einer $n/10$-Lösung bei 80^0 deutet auf eine Zunahme der allgemeinen Absorption nicht nur in dem äußersten Ultraviolett, sondern etwa bis zur Schwingungszahl 2800 (Figur 26).

Manganonitrat.[38])

Die Absorptionsverhältnisse bei $Mn(NO_3)_2$ zeigen Ähnlichkeit mit denen des Kobaltnitrats. Auch hier besitzt das Metall eine



Figur 27.

1 —— Methylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol und Äther.

2 – – Äthylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol, Äthylalkohol u. Äther.

3 ······· Amylnitrat. Conc. = n und $\frac{n}{10}$ in Methylalkohol, Äthylalkohol.

4 ·—·— Amylnitrat. Conc. = n in Äther.

allerdings sehr geringe allgemeine Absorption im Ultraviolett, wodurch das Nitratband etwas abgeschwächt wird. Die Kurven für

$n/5\ NaNO_3$
$n/5\ NaNO_3 - n/10\ MnCl_2$
$n/10\ Mn(NO_3)_2 - n/5\ NaCl$

bestätigen diese Auffassung.

Organische Nitrate.

Methylnitrat.

Ein etwas gelblich gefärbtes Präparat aus der Sammlung des Laboratoriums wurde vorsichtig durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Schwingungskurven für

n und *n*/10-Methylnitrat in Methylalkohol
n und *n*/10-Methylnitrat in Äther

waren identisch. Aus der Kontinuität der Kurven für *n* und *n*/10-Lösungen konnte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes gefolgert werden (Figur 27).

Äthylnitrat.

Da die Absorption von Äthylnitrat unter möglichst verschiedenen Bedingungen untersucht werden sollte, wurde eine größere Menge eines Präparates von Kahlbaum durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt. Die Schwingungskurven für

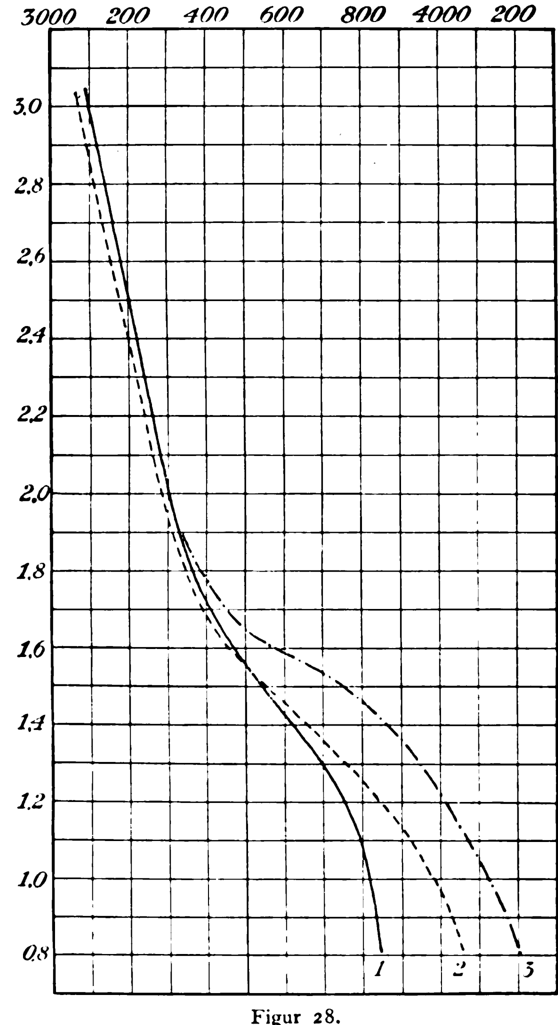
n und *n*/10-Äthylnitrat in Methylalkohol
n und *n*/10-Äthylnitrat in Äthylalkohol
n und *n*/10-Äthylnitrat in Äther

waren untereinander und mit den Kurven von Methylnitrat identisch. Auch für Lösungen von Äthylnitrat gilt das Beersche Gesetz (Figur 27).

Um festzustellen, ob bei Äthylnitrat die Lösungsmittel überhaupt einen Einfluß auf die Absorptionsgrenzen besitzen, untersuchte ich auch die Absorption von reinem Äthylnitrat.

Die Messungen erstreckten sich auf Schichtdicken von 5 mm bis zu 0,017 mm; eine solche Schicht war für Ultraviolett fast durchlässig. Trotzdem in diesem Intervall Aufnahmen bei 40 verschiedenen Schichtdicken gemacht wurden, ließ sich keine selektive Absorption feststellen.

Figur 28 zeigt, daß die Kurven von Äthylnitrat (gelöst) und Äthylnitrat (rein) fast identisch sind. Die Ordinaten für die Kurve des



Figur 28.
1 —— Äthylnitrat rein
2 ---- Äthylnitrat in Äthylalkohol
3 —·— Äthylnitrat, Dampf 100°

reinen Äthylnitrats sind so gewählt, daß die Zahl der absorbierenden Moleküle dieselbe ist wie bei der Lösung.

Die in Figur 27 gezeichneten Schwingungskurven zeigen eine Unstetigkeit in ihrem Verlauf, etwa im Bereiche der Schwingungs-

zahlen 3300. Ein solcher Knick deutet an, daß hier eine stärkere Absorption einsetzt, d. h. daß die „Neigung“ zu einer selektiven Absorption besteht. Diese Tatsache scheint mir um so bemerkenswerter zu sein, als jene Unstetigkeit der allgemeinen Absorption bei annähernd den gleichen Wellenlängen liegt, bei welchen die anorganischen Nitrate das Maximum der selektiven Absorption haben.

Aus diesen Gründen schien es mir angezeigt zu sein, die Absorption des Äthylnitrats auch unter solchen Bedingungen zu untersuchen, bei denen die Tendenz zu selektiver Absorption vielleicht geringere Widerstände finden würde.

Die Vermutung liegt nahe, daß in dampfförmigem Zustande die Schwingungen weniger gedämpft sind. Z. B. hat Hartley bei Benzollösungen 7, bei Benzoldampf etwa 80 Absorptionsstreifen gefunden.

Die Photographie der Dampfspektren von Athylnitrat erfolgte unter den Vorsichtsmaßregeln, welche mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Explosion angezeigt waren.

Die Erwartung, eine selektive Absorption zu finden, wurde nicht erfüllt. Es war im Gegenteil eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der Schwingungskurven, von reinem, gelöstem und dampfförmigem Äthylnitrat festzustellen, als Beispiel dafür, daß die Absorptionserscheinungen unter Umständen sehr unabhängig von dem Molekularzustande des absorbierenden Stoffes sein können (Figur 28).

Trotzdem wurden auch Versuche gemacht, um die Absorption von überhitztem Äthylnitratdampf zu bestimmen. Der geringe Grad der Überhitzung (20°) ließ dasselbe Ergebnis wie bei gesättigtem Dampf voraussehen. Stärkere Überhitzung war nicht angezeigt, da dann leicht eine Zersetzung des Dampfes unter heftigster Explosion erfolgt.

Auch Untersuchungen von Äthylnitratdampf unter vermindertem Druck änderten nichts mehr an den bisherigen Ergebnissen.

Ferner mögen noch Versuche erwähnt werden, bei denen die Belichtungszeiten, ferner die Intensität der Lichtquelle verändert wurden.

In keinem Falle konnte eine selektive Absorption festgestellt werden.

Amylnitrat.

Die Schwingungskurven von
n und *n*/10 Amylnitrat in Methylalkohol

n und *n*/10 Amylnitrat in Äthylalkohol

n und *n*/10 Amylnitrat in Äther, ferner von reinem Amylnitrat zeigten wieder Übereinstimmung untereinander und mit Methyl- und Äthylnitrat. Die größe Abweichung, die festgestellt werden konnte, Amylnitrat in Methylalkohol und Äther (Figur 27), ist so gering, daß sie nur wenig die Fehlergrenzen der Methode überschreitet.

Amylnitrat wurde auch deshalb untersucht, um festzustellen, ob die Größe der Alkyls von Bedeutung für die Absorption ist. Ein solcher Einfluß ist, falls er überhaupt besteht, nur sehr gering.

Allylnitrat.

Durch Umsetzung alkoholischer Lösungen von Allylbromid und Silbernitrat erhält man leicht eine alkoholische Lösung von Allylnitrat.[39] Bei einem Versuche, durch Destillation reines Allylnitrat herzustellen, entstand eine so heftige Explosion, daß ich von weiteren Versuchen einer Reinigung Abstand nahm.

Aus diesem Grunde wäre es möglich, daß die Absorptionskurve für Allylnitrat nicht sehr genau ist, weshalb ich von einer Zeichnung der Kurve absehe. Jedenfalls konnte eine selektive Absorption nicht festgestellt werden, so daß also auch die Doppelbindung an den Absorptionsverhältnissen nichts änderte.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

Die in dieser Arbeit dargestellten Absorptionsspektren zeigen, daß ein grundlegender Unterschied zwischen anorganischen und organischen Nitraten besteht.

Die anorganischen Nitrate haben (auch in festem Zustande eine selektive Absorption, welche auf einen rhytmischen Schwingungszustand in der NO_3-Gruppe zurückzuführen ist. Wie dieser Schwingungszustand chemisch zu deuten ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Vielleicht ist ein Wertigkeitswechsel des N anzunehmen, der in folgendem Schema zum Ausdruck käme:

$$-O-\overset{III}{N}\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. \rightleftarrows -O-\overset{V}{N}\left\langle\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}\right.$$

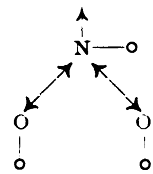
Dieser Schwingungszustand könnte durch die Art der Bindung des NO_3-Komplexes eine Beeinflussung erfahren, so daß bei den organischen Nitraten vorwiegend nur eine Zustandsform anzunehmen wäre. Die Atomaffinität, welche der Dissoziationstendenz entgegenwirkt,[40] scheint, wie auch in anderen Fällen erkannt worden ist,



von Bedeutung für die Absorptionserscheinungen zu sein. So läßt sich auch annehmen, daß die Festigkeit der (NO_3)C-Bindung einen solchen Betrag erreicht hat, daß eine Dissoziation unmöglich ist.[41]) In der Tat besitzen die organischen Nitrate in Lösung keine meßbare Dissoziation.

Stark [42]) hat auf Grundlage der Elektronentheorie eine Hypothese über die Konstitution des Chromophors NO_2 entwickelt, welche eine andere, wenn auch verwandte Vorstellung über den Mechanismus der Absorption bei den Nitraten bedingt.

Nach Stark muß man annehmen, daß in der NO_2-, und somit auch in der NO_3-Gruppe außer gesättigten (⤙—⤚) noch gelockerte (—o) Valenzelektronen des O und des N vorkommen.



Man könnte sich vorstellen, daß durch Substitution des H durch Alkyle der Lockerungskoeffizient eines gelockerten Valenzelektrons des O oder N geändert und zwar verringert wird, wobei wohl noch die weitere Annahme zu machen ist, daß die Bindung N⤙—⤚O⤙—⤚H weniger stark ist, als die Bindung N⤙—⤚O⤙—⤚Alkyl.

Die Starksche Hypothese würde ferner die geringe Abhängigkeit der NO_3-Absorption vom Molekularzustand der Nitrate verständlich machen.

Die Absorption der anorganischen Nitrate ist nicht abhängig vom Dissoziationsgrad. Dieser kann weitgehend verändert werden, ohne daß die Absorptionsspektren einen Unterschied zeigen. Der (NO_3) Komplex hat dieselbe Absorption, ob er als Ion oder im undissoziierten Molekül vorliegt. In Übereinstimmung hiermit steht auch das Absorptionsspektrum des festen KNO_3,[43]) welches mit dem einer verdünnten Lösung innerhalb der Fehlergrenzen der Methode identisch ist. Von Bedeutung ist also nicht der Dissoziationsgrad, sondern die Dissoziationsfähigkeit. Dies würde der Annahme entsprechen, daß auch in undissoziierten Molekülen die Ionen präformiert sind.

Die Unterschiede bei den Absorptionsspektren der anorganischen Nitrate, welche Hartley zuerst fand, konnte ich bestätigen. Jedoch kann ich den Schlüssen, welche Hartley daraus zog, nicht beipflichten. Ich suchte den Nachweis zu führen, daß die sogenannte allgemeine Absorption der Kationen (bzw. der Metalle in den un-

dissoziierten Molekülen) in einzelnen Fällen einen merklichen Betrag erreichten und daß aus der Addition der beiden Absorptionsspektren Schwingungskurven entstehen, welche scheinbar Unterschiede in der NO_3-Absorption anzeigen. In einer Reihe von Fällen, wo die allgemeine Absorption des Metalles sehr gering ist, zum Beispiel bei den Nitraten des Li, Na, K, Sr, Ba wurde die völlige Identität der NO_3-Absorption festgestellt, trotzdem hier die Atommassen der Metalle, welche nach Hartley den Schwingungszustand in der NO_3-Gruppe beeinflussen sollen, beträchtliche Unterschiede aufweisen. Die relativen Unterschiede der Atommassen, welche doch allein in Frage kommen können, sind hier sogar größer als bei den Gruppen

$$KNO_3,\ AgNO_3,\ TlNO_3,$$

welche Hartley anführt. Hier wurde durch Differenzmethoden nachgewiesen, daß Ag und Tl merkbar allgemein absorbieren; ebenfalls wurde nachgewiesen, daß die allgemeine Absorption von Ag und Tl je nach der Bindung des Metalles im undissoziierten Molekül eine Verschiedenheit zeigt. Diese Unterschiede verschwinden mit zunehmender Verdünnung.

Aus dem normalen Verhalten der meisten anorganischen Nitrate, besonders ihrer geringen Neigung zur Komplexbildung, könnte man schließen, daß die NO_3-Gruppe einen gesättigten Komplex darstellt.[44]) Allerdings ist NO_3 nicht koordinativ gesättigt und die Existenz von Nitratosalzen, z. B. Kaliumbariumnitrat

$$\left[\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix} Ba \begin{matrix} -O_3N \\ -O_3N \end{matrix}\right] K$$

oder von Säureradikalen

$$[H(NO_3)_x]$$

beweist, daß die NO_3-Gruppe noch Nebenvalenzen besitzt, welche von Werner an einem Sauerstoff angenommen werden.[45]) In wässerigen Lösungen scheint die NO_3-Gruppe einen Komplex zu bilden, der außerordentlich beständig ist.

Die Existenz von Restaffinitäten der NO_3-Gruppe kommt wohl auch darin zum Ausdruck, daß die Lösungen von wasserfreien Nitraten in Alkoholen nicht dieselbe Absorption zeigen, wie die wässerigen Nitratlösungen, z. B. bei $LiNO_3$, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$. Allerdings liegen da die Verhältnisse besonders kompliziert, weil in diesen Lösungen beträchtliche Komplexbildung anzunehmen ist. Es möge auch erwähnt werden, daß nach Werner Tl und Ag besondere Neigung zur Bildung von Nitratosalzen haben. Vielleicht sind die Ab-

weichungen bei konzentrierten Lösungen dieser Salze zum Teil auch in diesem Sinne zu deuten.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der organischen Nitrate hoffte ich durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen möglicherweise auch eine selektive Absorption zu entwickeln, um einen Übergang zu den anorganischen Nitraten zu finden. Diese Bestrebungen waren in allen Fällen erfolglos. Die allgemeine Absorption der organischen Nitrate blieb, abgesehen von kleinen Verschiebungen, unverändert; die Untersuchungen der reinen Nitrate, ihrer Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, ihrer Dämpfe, auch in überhitztem Zustande, selbst unter vermindertem Druck, ergaben stets nur eine allgemeine Absorption.

Ich glaube, in vorliegender Arbeit die außerordentliche Beständigkeit der selektiven Absorption der anorganischen Nitrate sowie der allgemeinen Absorption der Salpetersäureester, auch bei sehr veränderten Bedingungen, festgestellt zu haben. Die Abweichungen wurden teilweise auf eine Absorption des Metalles zurückgeführt, in anderen Fällen konnten chemische Einflüsse als Ursache der Verschiedenheiten wahrscheinlich gemacht werden. Es dürfte daher der allgemeine Schluß berechtigt sein, daß die Veränderungen der Absorptionsspektren in Lösungen in erster Linie auf chemische Ursachen zurückzuführen sind, während die rein physikalischen Einflüsse, soweit sie überhaupt zur Geltung kommen, eine wesentlich geringere Größenordnung haben.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Ich danke dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hantzsch für sein Interesse an dieser Arbeit, sowie für die bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Laboratoriums.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **3.** 601. 1889; **9.** 579—602. 1892.

2) Eine Zusammenstellung der gegnerischen Ansichten gibt Kayser, Handbuch, Bd. II, S. 118—128.

3) Vgl. Rudorf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie. 1904. Ferner Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten; Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Bd. III. 1906. 422—482; Bd. IV. 1907. 380—411.

4) Berl. Berichte **41.** 1216, **41.** 4328; Zeitschr. f. phys. Chemie **63.** 1908.



5) Auf die Bedeutung der Wernerschen Theorie für die Erklärung von Farbenänderungen wies auch Donnan hin. — Zeitschr. f. phys. Chemie **53.** 317 bis 320.

6) Zeitschr. f. phys. Chemie **55.** 489.

7) Vgl. Rudorfs Kritik in seinen Anmerkung 3 angeführten Schriften.

8) Ähnliche Ansichten vertritt Kauffmann: Die Auxochrome. Ahrens Sammlung 1907.

9) So fand ich große optische Konstanz bei einem zweifellos ungesättigten selektiv absorbierenden Stoffe, dem Aceton; ich untersuchte reines Aceton, ferner Lösungen von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln bei -78^0 bis $+70^0$, endlich Acetondampf bei 60^0 und 180^0. Die Resultate dieser Messungen werden in Kürze veröffentlicht.

10) Trans. Royal Dubl. Soc. **VII.** [II] 253 ff.

11) Melde, Pogg. Annalen **126.** 264—286.

12) Kayser hält den Meldeeffekt nicht für völlig widerlegt, wenn er auch zugibt, daß viele Fälle durch Schuster geklärt sind, er meint aber, daß man vielleicht die Mischung als Lösung des einen Stoffes in einem anderen Mittel betrachten könne, und so eine Wirkung nach der Kundtschen Regel hätte.

Diese Möglichkeit ist nicht ganz von der Hand zu weisen, wenigstens bei sehr konzentrierten Lösungen; bei verdünnten Lösungen halte ich sie aber für ganz ausgeschlossen.

13) Schuster, Rep. Brit. Ass. 1882. 120—143.

14) So ist es wohl sicher, daß Carmin und Kupfersulfat oder Fuchsin und Pikrinsäure miteinander reagieren.

15) Byk, Zeitschr. f. phys. Chemie **61.** 1.

16) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152.** II. 599—619. 1862.

17) F. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61.** 322—359. 1878; **63.** 89—112. 1878; Comptes rendus **86.** 708—711. 1878.

18) W. N. Hartley, Phil. Trans. **II.** 1885.

19) W. N. Hartley, Trans. chem. Soc. **81.** 556—574. 1902; **83.** 221 bis 246. 1903.

20) W. N. Hartley, Trans. chem. Soc. **83.** 658—666. 1903.

21) Vgl. die Kritik Donnans, Zeitschr. f. phys. Chemie **53.** 317—320. 1905.

22) Cambr. Phil. Trans. **18.** 298—315. 1899.

23) Journ. of the Chem. Soc. **95.** 1096—1105. 1909.

24) Leitfähigkeiten bei ∞ Verdünnung.

25) Trans. chem. Soc. **85.** 1029—1041. 1904.

26) Diese Zeitschr. **3.** 154. 1905.

27) Phil. Trans. of the Royal Society, Ser. A, **208.** 476 ff.

28) Über die Konstruktion der Schwingungskurven siehe auch Baly u. Desch, Zeitschr. f. phys. Chemie **55.** 487.

29) In Figur 9 sind diese Linien mit *a*, *b* bezeichnet.

30) Glasbläser R. Goetze, Leipzig, Härtelstraße 4.

31) Divers, Zeitschr. f. phys. Chemie **26.** 107. 1898.

32) Baly, Burke und Marsden, Journ. Chem. Soc. **95.** 1096. 1909.

33) Baly fand einen Einfluß der CO_2 der Luft und nimmt eine lockere Bindung zwischen den NO_3-Ionen und CO_2 an. Journ. Chem. Soc. **95.** 1096. 1909.

34) Diss. Halle, 1892.



35) Diss. Halle 1894.

36) Eine Zusammenstellung gibt Rudorf in seinen, Seite 55, Anm. 3 angeführten Referaten. Messungen im Ultraviolett: Byk, Berl. Ber. **39.** 1243—1249. 1906.

37) Müller, Ann. d. Phys. **12.** 767—786. 1903.

38) Herr Dr. Fischer hatte die Freundlichkeit, mir die Mangansalze, deren Reinigung große Schwierigkeiten bietet, zur Verfügung zu stellen.

39) Henry, Berl. Ber. **5.** 452.

40) H. Ley und K. Schaefer, Zeitschr. f. phys. Chemie **42.** 690.

41) Hiermit mag auch die Tatsache erklärt werden, daß Alkylionen nicht bekannt sind.

42) Physik. Zeitschrift **9.** 85 u. 481.

43) Auch wenn man eine Ionisation bei festen Salzen annimmt, so wird man zugeben müssen, daß der Dissoziationsgrad in einem festen Salze, einer konzentrierten und einer verdünnten Lösung wesentlich verschieden ist. Trotzdem sind die Absorptionsspektren gleich.

44) Die Angabe Balys, daß die NO_2-Gruppe „natürlich" sehr ungesättigt ist, wird von ihm nicht bewiesen.

45) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2. Aufl. 1909. S. 121—122.

Das Absorptionsspektrum der drei Xylole im Ultraviolett.

Von

Wilhelm Mies.

Im Anschluß an meine Arbeit über „Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten"[1]) habe ich es unternommen auch die Spektren der beiden anderen Xylole auszumessen.

Als Lichtquelle verwandte ich wieder den Aluminiumfunken unter Wasser. Doch gelang es mir, die Belichtungszeit bedeutend herabzudrücken, so daß eine Exposition von 15 Minuten durchschnittlich für Dampf und Flüssigkeit genügte, um hinreichend belichtete Aufnahmen zu bekommen, obgleich der mir zur Verfügung stehende Quarzspektrograph bedeutend lichtschwächer war wie der von mir im Bonner Institut verwendete. — Meine frühere Versuchsanordnung wurde im Prinzip beibehalten.

Die Aufnahmen wurden auf Σ-Platten der Firma Lumière et ses fils gemacht.

Als Normalen für die Messungen dienten mir 12 Linien eines bei halb abgeblendetem Spalt auf die Platte geworfenen Funkenspektrums des Eisens. Sie wurden nach Exner und Haschek[2]) bestimmt.



Ihre Wellenlängen waren:

2840,75	2783,8	2755,8
2704,1	2664,75	2631,5
2599,5	2586	2563,6
2530	2504	2467 Å.-E.

Die Genauigkeit beträgt bei Dampfbanden $\pm$ 0,5 Å.-E.

Es gelangte von Merck und von Kahlbaum bezogene Substanz zur Untersuchung.

Die im folgenden niedergelegten Messungen beziehen sich alle

Tabelle 1.

o-Xylol-Merck	*o*-Xylol-Kahlbaum	*o*-Xylol-Merck	*o*-Xylol-Kahlbaum
2812,5	2813	2647	
05,5	06	45	2645
2798,5	2798	41,5	41,5
85,5	85,5	36,5	36,5
	76,5		33
70,0	69,5	27,5	27,5
58	57,5	24	25
52,5	53		20
50	50	15,5	15,5
48,5	48		12
42,5	42	09	09
37		06,5	06,5
33,5		01	00,5
30	30	2597,5	2597,5
25,5		94	94
23	23	89,5	88,5
18	17,5	85	
10		81	81,5
04	03	75,5*	75*
2699,5	2699	71,5	72
94,5	94	68,5*	69*
90,5		64,5	65
88,0	88	58	58
86		52,5	
	83	41	41
80,5	81	36	37
77	77	31	30,5
72	72	27	26
68	68	22,5	22
66		17,5	
64		14,5	15
60,5*		09,5	08,5
58,5		00	
53,5*	54	2496,5	2496,5
50	50		74

*) Die ins Bereich der umgekehrten Al-Linien fallenden Banden gebe ich nur unter Vorbehalt an.

auf Atmosphärendruck und eine Temperatur von 16° C. Änderungen im Druck und der Temperatur beeinflussen meiner Erfahrung gemäß die Lage der Bandenköpfe nicht im geringsten; bei entsprechender Änderung der Schichtdicke bleibt auch ihre Intensität unverändert.

Wie aus meinen Aufnahmen und den Tabellen ersichtlich, ist die Stellung der CH_3-Gruppe im Benzolring von großem Einfluß auf das Absorptionsspektrum.

Bei *p*-Xylol ist die Absorption sehr bedeutend. Schon bei flüchtiger Betrachtung der Aufnahmen erkennt das unbewaffnete Auge zwei scharf hervortretende Serien. Bei *m*-Xylol hat die Absorption nachgelassen. Nur eine Serie, die kaum noch an die beiden Para-Serien erinnert, sich aber, wie in Tabelle 3 ersichtlich, durch besonders schönen Bau auszeichnet, ist deutlich zu erkennen. Noch bedeutend

Tabelle 2.

m-Xylol-Merck	*m*-Xylol-Kahlbaum	*m*-Xylol-Merck	*m*-Xylol-Kahlbaum
	2802	2651	
	2794,5		2648
2786	86		43
82,5	82,5	40	40
68	68	34	33,5
56,5	55,5	22,5	22
50		14,5	13,5
47,5	47	07	07
41	40,5	01	01
34,5	34,5	2594,5	2594,5
28,5	28	88	88
26	26	83,5	84
21	21	74	74,5
15,5	15,5	72	72
07,5	07	66,5	66
03	03	63	
2693,5		58	58,5
86,5		51	50,5
84		45	45
80		40	39,5
76,5	2677	34	35
	71,5	30,5	30,5
68	68	19,5	20,5
64,5	64,5	06,5	06
62,5	62,5	2496	2496
58	57,5	84	84
55,5	55		73

schwächer ist die Absorption beim *o*-Xylol. Trotzdem die Bandenköpfe scharf sind, treten Serien nicht überzeugend hervor. Mit der Entfernung von der Para-Stellung nimmt also die Absorption ab.

Was die Lagerung der Bandenköpfe anbetrifft, so gleicht dem Para- am meisten das Ortho-Spektrum, während das Meta-Spektrum mehr abweicht. Eine Reihe von Banden treten jedoch bei allen drei Xylolen genau an derselben Stelle wieder auf. Charakteristisch für die Xylole ist eine Bande größter Intensität, deren Kopf bei Para die Wellenlänge $\lambda = 2722{,}5$ Å.-E., bei Ortho 2723 und bei Meta 2721,5 hat. Die Intensität dieser Bande nimmt mit der Entfernung von der Para-Stellung ab, im Verhältnis von ca. 4 : 2 : 1.

Tabelle 3.

2750		
2707	43	
2668	39	4
2633	35	4
2601	32	3
2572	29	3
2545	27	2
2520	25	2
2496	24	1
2473	23	1

Mit Substanz Merck und Kahlbaum habe ich für Metaxylol gleiche Resultate erzielt. Bei Orthoxylol-Kahlbaum liegt das Maximum der Absorption bei allen meinen Aufnahmen mehr nach violett wie bei der Merckschen Substanz. Die bei *o*-Xylol-M. noch intensiven Banden 2723 und 2704 treten bei *o*-Xylol-K. nur ganz schwach hervor.

Die Absorptionsspektren der drei Dimethylbenzole sind außer von mir noch von Hartley,[3] Grebe[4] und Pauer[5] untersucht worden. Die Messungen Hartleys und Grebes stimmen, abgesehen von der Anzahl der gemessenen Banden, für *o*-Xylol besonders gut mit den meinigen überein. Bei *m*-Xylol ist Hartley weiter im Ultraviolett herabgekommen, ihm fehlen aber, wie bei Ortho, die meisten Banden von 2700 an aufwärts. Hartley hat die Ausdehnung der Banden gemessen; ich habe aus früher erwähnten Gründen[1] nur ihre nach violett liegenden Köpfe bestimmt.

Daß die Absorption mit der Entfernung von der Para-Stellung abnimmt, zeigen auch meine Aufnahmen von flüss. Xylol pur. Sie wurden bei 16° C für kapillare Schicht gemacht. Bei *p*-Xylol ist die generelle Absorption bereits bei 50% Lösung in Alkohol so groß, daß von ca. 2785—2470 alles Licht absorbiert wird. Metaxylol pur. ist bei derselben Schichtdicke nur noch von ca. 2760—2500

undurchlässig. Bei *o*-Xylol hat die Absorption so nachgelassen, daß das Spektrum nur von 2735—2560 geschwächt ist. Die Bandenköpfe 2700 (Pauer), 2637, 2587 treten hervor.

Vorliegende Arbeit wurde zum größten Teil im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor des Institutes

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Wiener

meinen herzlichen Dank auszusprechen für sein überaus freundliches Entgegenkommen bei Ausführung meiner Arbeit. Ferner fühle ich mich veranlaßt, Herrn A. Spengler für das Überlassen einer ausgezeichneten Aufnahme zu danken. Herrn L. Dietrich danke ich für seine geschickte Hilfe beim Auswerten meiner Platten.

Literatur.

1) Mies, Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten. Zeitschr. f. wiss. Phot. **VII.** 10. 357 ff. 1909.

2) Exner und Haschek, Wellenlängen-Tabellen für Spektralanalyse. Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Leipzig und Wien 1902. — Wiener Sitzungsberichte. **CVI.** Abt. IIa. 494. Taf. I. 1897.

3) Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene ands its Homologues, at different Temp. and Pressures, and of Solutions of Benzene. Phil. Transactions of the Royal Society of London. Series A, Vol. 208 pp. 475 ff. 1908. — Hartley, Trans. chem. soc. **47.** 685—757. 1885.

4) Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett. Zeitschr. f. wiss. Phot. **III.** H. 10. 1905.

5) Pauer, Absorption ultraviol. Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61.** 363 ff.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

Leipzig, Physik. Institut, März 1910.



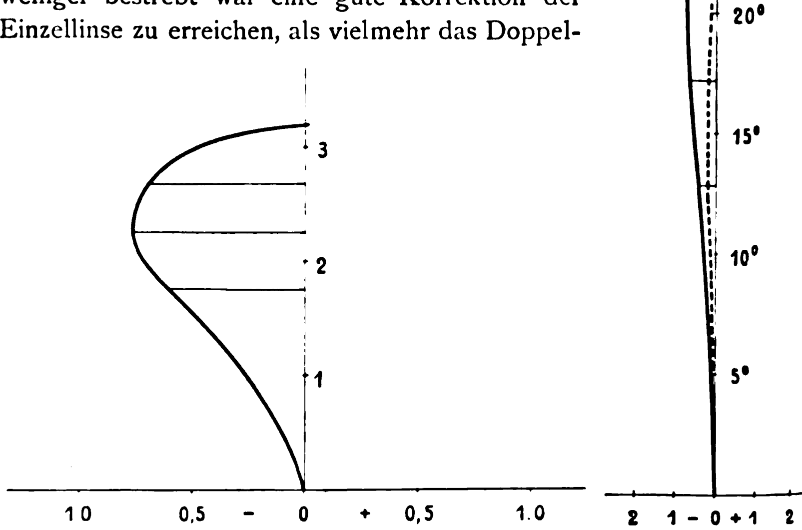
Erwiderung auf den Aufsatz von Oskar Heimstädt: „Satzanastigmate aus drei miteinander verkitteten Linsen."

Von W. Zschokke.

Mit 2 Figuren.

In Nr. 3 dieser Zeitschrift gibt Oskar Heimstädt auf S. 104 Daten für ein Objektiv und auf S. 108 und 109 in Fig. Ia und Ib die graphische Darstellung der diesem Objektiv noch anhaftenden Fehlerreste und sagt von ihm: „Dieses Objektiv ist eine Verbesserung des unter dem Namen ‚Doppel-Anastigmat' (jetzt Dagor) bekannten Objektivs von C. P. Goerz."

Da Herr Heimstädt in seinem Aufsatz von Satzanastigmaten spricht, ist anzunehmen, daß er mit seiner Behauptung ausdrücken will, seine Satzlinse sei eine Verbesserung der Einzellinse des Goerz-Doppelanastigmaten. In diesem Sinne dürfte seine Behauptung wohl zutreffend sein, aber dann ist der Einwand zu machen, daß die optische Anstalt C. P. Goerz weniger bestrebt war eine gute Korrektion der Einzellinse zu erreichen, als vielmehr das Doppel-



Graphische Darstellung der Fehlerreste eines „Goerz" Doppel-Anastigmaten.

objektiv auf das Maximum der Leistungsfähigkeit zu bringen. Es ist nun jedem Fachmann klar, daß, wenn diese verschiedenen Ziele

bei der Konstruktion eines Objektivs verfolgt werden, die Einzellinsen unter sich nicht vergleichbar sind, wie übrigens schon M. v. Rohr in seinem Werke „Theorie und Praxis des photographischen Objektivs" auf S. 378 deutlich hervorhebt.

Die Form, in welcher Oskar Heimstädt die oben zitierte Behauptung ausspricht ist aber so gewählt, daß man die Auffassung bekommen muß, das Heimstädtsche Objektiv sei als Doppelobjektiv eine Verbesserung des Goerz-Doppelanastigmaten Dagor und eine solche Behauptung ist falsch. Abgesehen davon, daß der Goerz-Doppelanastigmat Dagor schon seit Jahren mit größerem Öffnungsverhältnis ausgeführt wird als das ihm gegenübergestellte Objektiv, sind schon Konstruktionsdaten eines Goerz-Anastigmaten Dagor veröffentlicht, der bei geringen sphärischen Zonenfehlern eine wesentlich bessere anastigmatische Bildfeldebenung besitzt. Diese Angaben befinden sich in dem Lehrbuch der geometrischen Optik von A. Gleichen, S. 429. Die graphische Darstellung der Fehlerreste füge ich im gleichen Maßstabe wie in der Heimstädtschen Arbeit zum direkten Vergleich bei und überlasse es dem Leser zu urteilen, ob das entgegengehaltene Objektiv eine Verbesserung des Goerz-Doppelanastigmaten, wie dieser schon im Jahre 1902 ausgeführt wurde, darstellt. Seit dieser Zeit ist der Goerz-Doppelanastigmat Dagor noch weiter verbessert worden; die Konstruktionsdaten können aber aus naheliegenden Gründen nicht veröffentlicht werden.

Auch die übrigen Ausführungen Heimstädts bieten verschiedene Angriffspunkte, indem sie zum Teil unexakt, zum Teil falsch sind. Z. B. steht auf S. 102: „Nur wenn eine Glaslinse so eingeführt wird, daß eine sammelnde Kittfläche entsteht, deren Krümmung stärker ist als die Krümmung der beiden äußeren an Luft grenzenden Flächen, scheint eine restlose Beseitigung der Koma wenigstens mit den heute zur Verfügung stehenden Gläsern nicht möglich zu sein." Dieser Ansicht steht die Tatsache gegenüber, daß bei den Protarlinsen von Zeiß und den Pantarlinsen von Goerz die eingeführte Kittfläche krummer ist, als die beiden Außenflächen und daß trotzdem Koma und Astigmatismus beseitigt sind.

Auf die übrigen Ausführungen will ich weiter nicht eingehen, da es nicht meine Absicht ist, eine Polemik zu eröffnen.

(Eingegangen am 26. Februar 1910.)

Über den Nachweis des Zustandes von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluoreszenz.

Von

H. Ley und W. Gräfe.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.)

Mit 3 Figuren.

Unsere Kenntnisse der Beziehungen zwischen Fluoreszenz und der Konstitution chemischer Verbindungen haben seit der Auffindung ultravioletter Fluoreszenz beim Benzol[1]) durch Stark eine wesentliche Vertiefung erfahren. Jede Substitution im Benzolring wirkt verändernd auf die Fluoreszenz ein; beschränken wir uns auf Monosubstitutionsprodukte des Benzols, so wird zunächst der Charakter der Benzolfluoreszenz geändert: die vier Fluoreszenzbänder ziehen sich zu einem einzigen größeren Bande zusammen. Gruppen die derartig wirken, kann man konform mit einer anderen bekannten Terminologie bathoflore Gruppen nennen. Es ist natürlich auch der Fall denkbar, daß eine bestehende Fluoreszenz bei einer aromatischen Verbindung durch weitere Substitution nach kürzeren Wellen verschoben wird; derartige Gruppen würden als hypsoflore zu bezeichnen sein. Außer der Veränderung der spektralen Lage, d. h. der Fluoreszenzfarbe, verändert Substitution in der Regel auch die Intensitätsverteilung in der Fluoreszenzbande. Gruppen, die die Intensität vergrößern, mögen auxoflore, Gruppen mit entgegengesetzter Wirkung diminoflore genannt werden.

Die Eigenschaft des Benzols zu fluoreszieren hängt mit dem eigenartigen Zustande zusammen, in dem das Ringsystem des Benzols sich befindet und der sich durch unsere jetzigen Strukturformeln nur schwer darstellen läßt.[2]) Eine plausible Deutung dieser Verhältnisse scheint aber auf Grund elektro-atomistischer Vorstellungen über die Konstitution des Benzols im Sinne Starks[3]) möglich zu sein. Nach Stark kommen im Benzolkern nicht nur gesättigte Elektronen vor, die die Bindung der Kohlenstoffatome untereinander sowie mit Wasserstoffatomen vermitteln, sondern auch sogenannte gelockerte Valenzelektronen des Kohlenstoffs. Letztere sind dadurch ausgezeichnet, daß sie ihre Kraftlinien den eigenen Atomen zusenden und gleichzeitig durch die Wirkung benachbarter Valenzelektronen von ihren ursprünglichen Stellen auf dem Atom fortgedrängt (gelockert) sind. Durch die Existenz gelockerter Valenz-



elektronen des Kohlenstoffs im Benzolkern wird die Absorption im Ultraviolett sowie die Fluoreszenz erklärt.

Zu den typisch bathoflor und zugleich auxoflor wirkenden Substituenten gehört die Aminogruppe: Anilin besitzt wie Stark und Steubing[4]) sowie Ley und v. Engelhardt[5]) übereinstimmend fanden ein breites Fluoreszenzband zwischen den Schwingungszahlen 2470 und 3160. Parallel damit geht die Verschiebung der Absorption im Ultraviolett; Benzol und Anilin gehorchen wie anscheinend die meisten ultraviolett fluoreszierenden Stoffe der Stokesschen Regel. Benzol besitzt nach Hartley, sowie Baly und Collie sieben schmale Absorptionsbanden zwischen den Schwingungszahlen 3680 und 4250; durch Einführung der Aminogruppe wird die Absorption beträchtlich nach rot verschoben, gleichzeitig erscheint ein breites Absorptionsband, das auch bei geringerer Schichtdicke auftritt. Es dürfte somit die Annahme berechtigt sein, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die auch chemisch sehr reaktionsfähige Aminogruppe eine wesentliche Änderung des Zustandes des Benzolringes herbeigeführt hat, die nach Stark darin besteht, daß eine weitere Lockerung der Valenzelektronen des Benzols eingetreten ist.

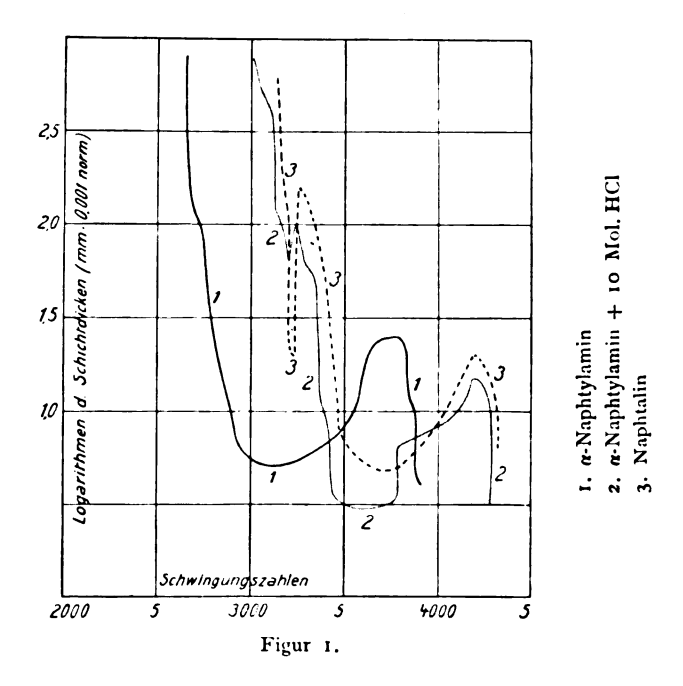
Sehr eigenartig wirkt Salzbildung auf den Zustand des Anilins ein: im Anilinchlorhydrat ist die Absorption wieder nach Ultraviolett verschoben, zugleich sollen nach Baly und Collie[6]) auch einige der typischen Benzolbanden sichtbar werden, ein Befund, der übrigens nach neueren Beobachtungen noch nicht sichergestellt erscheint.[7]) Die Verschiebung der Absorption durch Salzbildung wird durch die Annahme plausibel, daß sich durch Verwandlung der ungesättigten Gruppe — NH_2 in die gesättigte — NH_3Cl gleichzeitig ein dem Benzol ähnlicher Zustand herstellt.[8])

Wie frühere Versuche nun gezeigt haben,[9]) erfährt das Fluoreszenzspektrum des Anilins eine beträchtliche Schwächung ohne daß eine wesentliche spektrale Verschiebung eintritt. Bei sehr großem Überschuß von Salzsäure gelingt es, die Anilinfluoreszenz völlig zum Verschwinden zu bringen; eine Strahlung im ferneren Ultraviolett in der Gegend, wo die Benzolfluoreszenz liegt, konnte jedoch mittels unserer Versuchsanordnung nicht nachgewiesen werden. Vielleicht ist die Lichtemission hier außerordentlich schwach oder es ist der Benzolzustand noch nicht völlig erreicht.

Wesentlich durchsichtiger sind die Fluoreszenzverhältnisse in der Naphtalinreihe. Bei Untersuchung verschiedener Aminoderivate

des Naphtalins konnte das Auftreten der typischen Fluoreszenz des Kohlenwasserstoffs in der Lösung des Chlorhydrats der Aminoverbindung mit aller Präzision nachgewiesen werden.

Das Fluoreszenzspektrum des Naphtalins liegt bei weit längeren Wellen als das des Benzols, und zwar infolge Verkoppelung der ungesättigten Gruppe — CH = CH — CH = CH — mit dem Benzolkern; es besteht, wie **Stark** fand, und wie wir völlig bestätigen können, aus 10 Banden (Fig. 2 *e*). Durch Einführung einer Amino-

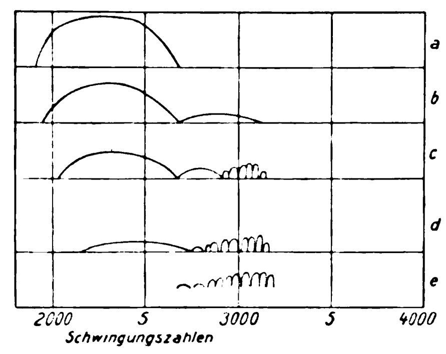


Figur 1.

gruppe wird die Fluoreszenz weiter nach **rot** und zwar bis ins Sichtbare verschoben, zugleich wird die Intensität der Strahlung wesentlich verstärkt. Das Fluoreszenzspektrum (Fig. 2 *a*) des *α*-Naphtylamins besteht, wie das des Anilins, aus einem einzigen breiten Bande zwischen 1920 und 2690 rec. Å.-E.[10] Auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Amins beobachtet man folgendes: Bei gleichen Molekülen von Säure und Base erfährt die breite Fluoreszenzbande des Amins eine geringe Verschiebung nach Ultraviolett neben einer deutlichen Schwächung ihrer Intensität; außerdem tritt bei ca. 2700—3100 eine zweite Bande auf, die sich, wie Figur 2 *b* und *c* zeigen, auf Zusatz einer größeren Menge Salzsäure (1 Mol. Amin : 10 Mol. Säure) in mehrere Einzelbanden auflöst, während die

erste Bande zwischen 2000 und 2700 eine weitere Intensitätsschwächung erlitten hat. Überwiegt die Säure noch mehr, so tritt die Aminbande noch mehr zurück, während zwischen 2750 und 3160 neun Banden zum Vorschein kommen, die nach Gestalt und Intensitätsverteilung identisch sind mit den Naphtalinbanden; charakteristisch ist, daß die Banden beim Chlorhydrat gegenüber denen beim Kohlenwasserstoff eine deutliche Verschiebung nach rot erlitten haben (Fig. 2 *c*—*e*).

Für die allmähliche Veränderung des Fluoreszenzspektrums durch steigenden Säurezusatz dürften verschiedene Erklärungen in Frage kommen: entweder handelt es sich um einen spezifischen Einfluß der Säure, die die Schwingungen im Naphtalinkern beein-



Figur 2.

flußt oder die spektrale Veränderung hängt mit dem in der Lösung des Chlorhydrats vorhandenem Gleichgewicht: (Alkoholyse)

$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl \rightleftarrows C_{10}H_7NH_2 + HCl$$

zusammen, das im Sinne des unteren Pfeils durch Säure verschoben wird. In den Lösungen des reinen Chlorhydrats ohne Säureüberschuß ist infolge der Schwäche der Base obige Spaltung beträchtlich. Da nun die freie Base wesentlich stärker absorbiert als das Chlorhydrat, ist es möglich, daß die Strahlung des letzteren nahezu vollständig von der Lösung absorbiert wird. Bei Überschuß von Säure nimmt die Konzentration der freien Base ab und bei der größeren Durchlässigkeit der Lösung wird das Fluoreszenzlicht allmählich sichtbar. Durch exakte Messung hydrolytischer und alkoholytischer Spaltung in den Lösungen des α-Naphtylaminchlorhydrats soll diese Erklärungsmöglichkeit weiter geprüft werden.

Die Absorptionsverhältnisse des Naphtylamins und seines Chlorhydrats sind durchaus mit denen der Benzolderivate vergleichbar

(Fig. 1). *α*-Naphtylamin besitzt ein breites Band, dessen Boden bei ca. 3100 liegt; durch überschüssige Säure wird die kontinuierliche Absorption um ca. 400 Einheiten nach Ultraviolett verschoben und in das Gebiet des Naphtalins gerückt.

Die oben mitgeteilten Fluoreszenzbeobachtungen zeigen somit — und zwar viel deutlicher und anschaulicher als die Absorptionsmessungen — daß der Zustand des Ringsystems im Naphtylamin durch Überführung der ungesättigten Gruppe — NH_2 in die gesättigte — NH_3X eine tiefgreifende Änderung erfährt. Beim isomeren *β*-Naphtylamin treten die Fluoreszenzbänder des Kohlenwasserstoffs nicht oder nur andeutungsweise hervor. Bei der bekannten chemischen Verschiedenheit des *α*- und *β*-Naphtylamins ist dieses Resultat nicht weiter verwunderlich.

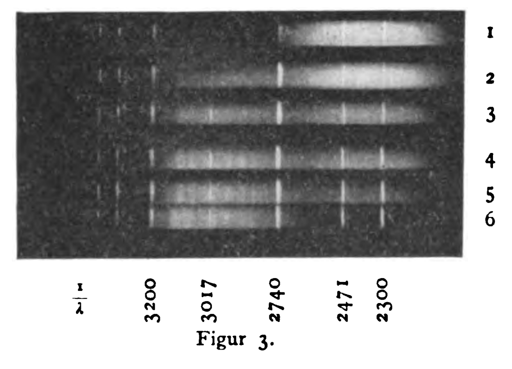
Beobachtungen.

Die Ausführung der Absorptionsmessungen im Ultraviolett geschah nach der von Hartley sowie von Baly und Desch ausgearbeiteten Methode; als Ersatz für die kontinuierliche Lichtquelle diente das Licht des Eisenbogens. Die Resultate sind in Form von sogenannten Schwingungskurven wiedergegeben. Das relativ einfach gebaute Spektrum der freien Base läßt sich mit ziemlicher Sicherheit feststellen; beim Chlorhydrat ist das bei 3200 gezeichnete sehr schmale Band zweifelhaft; es ist möglich, daß es durch die ungünstige Verteilung der Eisenlinien in diesem Spektralbereich vorgetäuscht ist; hierüber können erst Absorptionsmessungen mit anderen Lichtquellen entscheiden.[11])

Die Fluoreszenzmessungen wurden im wesentlichen nach der Methode von Stark ausgeführt. Die in einem Belichtungsgefäß (Quarzreagenzglas) befindliche fluoreszierende Lösung wurde von oben beleuchtet und das seitlich austretende Fluoreszenzlicht spektral zerlegt. Die Form des Belichtungsgefäßes wurde etwas abgeändert; ein ca. 45 mm langes dickwandiges Reagenzglas aus gewöhnlichem Glase wurde derartig abgeschliffen, daß auf der Vertikalfläche eine rechtwinklige Quarzplatte aufgekittet werden konnte. In das Gefäß wurde bis zu einer bestimmten Marke die alkoholische Lösung der fluoreszierenden Substanz (0,005 normal) eingefüllt und um Reflexe zu vermeiden noch eine Blende aus platiniertem Platin eingesetzt. Das ebenfalls mit einer Quarzplatte verschlossene Gefäß wurde in einem passenden Stativ direkt vor dem Spalt des Quarzspektrographen aufgestellt. Die Erregung der Fluoreszenz geschah nach

Stark durch eine Quarzquecksilberlampe von Heräus; das Spektrum wurde photographisch fixiert (Momentplatten von Westendorp & Wehner) und zur genauen Bestimmung der spektralen Lage oberhalb und unterhalb der Fluoreszenzspektra die Spektren des Eisenbogenlichts auf die Platte gebracht.[12] Die Intensität der Fluoreszenzspektren wurde vorläufig aus den Plattenschwärzungen geschätzt; in Fig. 2 geben die Ordinaten die Intensitäten in willkürlichem Maße an.

Da im Falle der Naphtalinverbindungen die spektrale Lage der schmalen Fluoreszenzbanden mit erheblicher Genauigkeit festgestellt werden konnte, haben wir für diesen Zweck eine geeignete Vorrichtung konstruiert, die sich auch in anderen Fällen bewähren dürfte. In einem rechteckigen Holzrahmen (ca. 12 × 20 cm) wurde eine Milchglasscheibe eingesetzt und auf dieser mit Hilfe von Klam-



Figur 3.

mern das die Fluoreszenzspektren mit den Eisenlinien enthaltende Negativ und darunter die Standardplatte befestigt. Letzteres enthält das Spektrum des Eisenbogens, bei dem die Schwingungszahlen möglichst vieler Linien aufgezeichnet waren. An der Längsseite des Rahmens war auf einer Metallstange mittels eines geeigneten Scharniers ein ca. 12 cm langer, 2 cm breiter und ca. 0,7 cm dicker Glasstreifen parallel mit sich selbst verschiebbar, auf dessen unterer und oberer Fläche eine feine Linie eingeritzt war; die Milchglasscheibe wird von unten mit Glühlicht beleuchtet oder gegen den mäßig bedeckten Himmel gerichtet. Diese einfache Vorrichtung ermöglicht, die spektrale Lage der einzelnen Banden sehr bequem unter Vermeidung jeden parallaktischen Fehlers festzulegen; man hat natürlich zunächst die Standardplatte so einzustellen, daß diese Linien genau unterhalb der Linien auf dem Negativ liegen.

Fig. 3 gibt die Reproduktion eines Negativs und zwar die Fluoreszenzspektren:

1. des α-Naphtylamins,
2. des α-Naphtylamins + 1 Mol. HCl,
3. „ „ „ + 5 Mol. HCl,
4. „ „ „ + 10 Mol. HCl,
5. „ „ „ + 100 Mol. HCl,
6. des Naphtalins.

Die Stoffe kamen in 0,005 norm. alkoholischer Lösung zur Untersuchung, die Belichtungszeit mit Hg-Licht dauerte 20 Minuten, die starken auf der Platte erkennbaren Linien sind Hg-Linien, die durch Reflexion an den in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen sichtbar geworden sind; die Verschiebung der Banden ist deutlich zu erkennen, ebenso die beträchtlichen Intensitätsunterschiede bei den Banden des Amins und des Chlorhydrats. Es soll bemerkt werden, daß die Banden auf dem Negativ wesentlich schärfer hervortreten als auf der Autotypie.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Anmerkungen.

1) Stark, Phys. Zeitschr. **8.** 81.

2) Über Versuche hierzu s. besonders Kauffmann, Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. chem. Konstitution, Ahrens Sammlung, Bd. 11. Die Auxochrome, Ahrens Sammlung, Bd. 12.

3) Stark, Phys. Zeitschr. **9.** 85.

4) Stark u. Steubing, Phys. Zeitschr. **9.** 481.

5) Ley u. von Engelhardt, Berl. Ber. **41.** 2993.

6) Journ. Chem. Soc. **I,** 2. 1332. 1905.

7) Ley u. Ulrich, Berl. Ber. **42.** 3440.

8) Baly u. Collie l. c. Kauffmann, Auxochrome 49 ff.

9) Ley u. von Engelhardt, Berl. Ber. **41.** 2990.

10) Durch Substitution einer Aminogruppe verschwinden somit die einzelnen dem Kohlenwasserstoff eigentümlichen Banden vollständig, eine Tatsache, die bei Benzolverbindungen ganz allgemein beobachtet wird, so bei $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH, C_6H_5CN, C_6H_5Cl, $C_6H_5CH_3$ usw. Wie Versuche in der Naphtalinreihe ergaben, bleiben bei der Substitution von Wasserstoff durch indifferente Gruppen wie CH_3, Cl einige der Fluoreszenzbanden des Kohlenwasserstoffs bestehen, während durch reaktive Gruppen wie OH, NH_2 ein einziges breites Fluoreszenzband erzeugt wird. Diese Tatsachen scheinen theoretisch wichtig zu sein und z. T. mit Dämpfungserscheinungen zusammenzuhängen.

11) Auf Einzelheiten, speziell die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in den Lösungen des α-Naphtylamins bei Gegenwart von Säuren, soll hier nicht eingegangen werden. Die Schwingungskurve des Naphtalins verdanken wir Herrn von Engelhardt; sie zeigt gegenüber der von Hartley angegebenen wesentliche Abweichungen (s. Kayser, Handb., Bd. III).

12) Diese Linien sind auf dem Photogramm, Figur 3 fortgelassen.

(Eingegangen am 21. März 1910.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 9.

Die Spektren des Wismuts.

Von

Wilhelm Schwetz.

I. Kapitel.

Das Funkenspektrum des Wismuts.

1. Frühere Untersuchungen über das Wismutspektrum.

Die ersten verwendbaren Ergebnisse über das Funkenspektrum des Wismuts lieferten 1865 W. Huggins und 1866 R. Thalén. Schon vorher hatten Wheatstone, Alter, Brasack und Miller dieses Spektrum untersucht, aber wegen der Unvollkommenheit ihrer Apparate keine bemerkenswerten Ergebnisse erzielt. Huggins und Thalén untersuchten nur die Linien des sichtbaren Teiles des Spektrums. Im Jahre 1884 entdeckte dann H. Becquerel nach der bekannten Methode der phosphoreszierenden Platten im äußersten ultraroten Teile die beiden Linien $\lambda = 837$ und $\lambda = 973\ \mu\mu$. Der kurzwellige Teil des Spektrums von $\lambda = 2058$ bis $\lambda = 4724$ Å.-E. wurde zuerst von Hartley und Adeney untersucht, dann genau und zuverlässig von Exner und Haschek. Als weitere Untersuchungen wären noch zu erwähnen die von A. de Gramont, von O. Lohse und von Hagenbach und Konen.

Wismutfunkenspektrum nach Lösung. Anstatt der festen Metallelektroden nimmt in Flüssigkeiten gelöste Wismutsalze Lecoq de Boisbaudran, Demarçay und Hartley. Die Ergebnisse von Demarçay und Hartley sind in Tabelle 1 eingetragen. Die Banden, die Lecoq gesehen haben will, müssen wahrscheinlich dem Wismutoxyd zugeschrieben werden. Das Spektrum des Funkens nach Lösung deckt sich fast ganz mit dem gewöhnlichen Funkenspektrum.

In der folgenden Tabelle 1 sind die bemerkenswerten Linien des Wismutspektrums nebst den Intensitäten, wie sie von den Untersuchern angegeben werden, zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Funke Exner u. Haschek	J Max. 100	Funke nach Lösung	J Max. 14	Bogen Kayser u. Runge	J Max. 6	Flamme Watteville	J Max. 10
	2058,2				2061,77	6r		
s	2109,8				2110,35	6r		
s	33,8				{ 33,72	5r		
					{ 34,38	6r		
					52,98	6r		
					53,60	3r		
					57,03	6r		
					64,16	3r		
	2176,6				76,70	4r		
	87,05	2			89,70	5r		
	2202,8	1u			2203,2	4u		
s	14,15	1			14,21	3		
					24,27	2		
is	28,30	3r			28,31	5r		
i	30,68	4r			30,70	6r		
is	76,63	3r			76,64	5r		
	2310,5				2309,4	3u		
i	2400,97	15			2400,98	5r		
e	14,88	20						
	46,3	1u			48,15	3		
	89	2u			89,5	4u		
	2515,79	1u			2515,72	4r		
i	24,67	3u			24.58	5r		
is	2628,17	30			2627,99	5r	2627,98	8
	96,80 }	4			96,84	4r	96,84	6
	96,98 }	5						
e	27,14	2u						
s	30,53 }	3			30,61	4r	30,61	6r
	30,71 }	4						
e	46,45	1u						
s	80,68	7nr			80,57	5r	80,57	8r
	98,8	1u			98,75	3	98,75	4
e	2803,59	4						
e	03,80	5						
s	09,78	3u	Hartley		09,74	5r	09,74	8
e	47,7	1u	46,1					
e	55,79	30	54,8					
s	98,12	50r	97,2		98,08	6r	98,08	10r
s	2938,40	100r	2937,5		2938,41	6r	38,41	10
s	89,10	20r	88,1		89,15	5r	89,15	8
	93,39	10	92,2		93,46	5r	93,46	8
	3024,77	30r	3023,8		3024,75	5r	24,75	8
	67,78	100r	67,1		67,81	6r	67,81	10
s	3397,41	20nr	3396,7		97,31	3r	97,31	4
e	3431,15	20u	3430,9					
e	51,20	20u	Demarçay					
s	3511,00	20	3511,6	10	3511,00	3r	11,00	4
is	96,35	20nr	96,1	10	96,26	3r	96,26	4
e	3695,7	50u	3695,3	10				
i	3793,9	50u	3792,7	11				
e	3864,4	10u	3863,7	9				
e	4079,40	30u	4079,1	10				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	Funke Exner u. Haschek	J Max. 100	Funke nach Lösung	J Max. 14	Bogen Kayser u. Runge	J Max. 6	Flamme Watteville	J Max. 10
s	4121,75	5	4121,9	13	4121,69	4	4121,69	6
	4122,08	6			4122,01	4	4122,01	6
e	4259,85	100 u	4259,5	12				
e	4302,25	50 u	4302,1	10				
e	4561,33	20 r						
	4722,80	20	4722,0	14	4722,72	6 r	4722,72	10

Es bedeutet:
u = unscharfe, verbreiterte Linie;
nr = nach Rot verbreiterte Linie;
r = umgekehrte Linie;
e = enhanced line;
i = Linien, die bei der Selbstinduktion ungeändert bleiben;
s = Linien, zwischen denen nach Kayser und Runge Gesetzmäßigkeiten bestehen.

2. Eigene Untersuchungen.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt an dem kleineren Konkavgitter des Bonner Physikalischen Instituts, das einen Krümmungsradius von 1 m und 20000 Linien pro inch hat. Als Lichtquelle benutzte ich den Funken zwischen zwei Wismutstückchen, den mir ein großes Ruhmkorffsches Induktorium lieferte. In dem sekundären Stromkreise schaltete ich 5 Leydener Flaschen von je 0,0027 Mikrofarad Kapazität ein. Ich photographierte mit rotempfindlichen Platten von Wratten und Wainwright. Die Messungen wurden in der bekannten Weise auf der Kayserschen Teilmaschine ausgeführt. Als Normalen benutzte ich bis $\lambda = 520\ \mu\mu$ die Rowlandschen Eisennormalen, von da an die Kayserschen. In der folgenden Tabelle 2 sind die von mir gemessenen Linien mit der Intensität und der Differenz, die sich bei vier verschiedenen Messungen für die einzelnen Linien ergab, angegeben.

Die erste Kolumne gibt die von mir gemessenen Wellenlängen in Å.-E. an, die zweite macht Angaben über die ungefähre Intensität und das Aussehen der Linie; dabei ist 6 die stärkste und 0 die schwächste, unter der Lupe der Teilmaschine kaum sichtbare Linie. Ferner bedeutet:

n = nebelige Linie;
u = unscharfe Linie;
s = scharfe Linie;
r = umgekehrte Linie;
nr = nach Rot, d. h. nach der Seite der längeren Wellenlängen hin abschattierte, in der Regel nebelige Linie.

Tabelle 2.

Schwetz	Int. u. Char.	Diff.	Huggins	Thalén	Int. 1—10	Gramont	Kayser (Bogen)	Int. 1—6
4705,3	4 n	0,2	4705	4705,1	3	4705		
16,52	2 s	0,03						
22,74	6	0,1	4723	4722,1	3	4722	4722,72	6 r
29,73	3 r	0,1	4729					
33,83	1 nr	0,05					4733,91	4 nr
48,01	2 s	0,03						
49,9	2 n, nr	0,3	4752	4752,7	2			
94,19	0	0,5						
97,85	3 u	0,2	4798	4796,7	4			
4803,15	3 u	0,2						
4908,13	2	0,15	4907	4905,1	4	4905		
			4915					
			4970	4970,1	2			
4993,93	3 u	0,1	4991	4993,1	10	4993		
5079,70	1	0,1	5078	5077,6	4	5077		
91,40	1	0,15	5089	5090,1	3	5090		
5124,64	5	0,1	5124	5123,7	10	5123		
44,74	5	0,13	5144	5143,7	10	5143		
5202,34	1 n	0,3	5199	5201,2	4			
09,66	6 u	0,1	5208	5208,2	10	5208		
70,72	5 u	0,12	5271	5270,1	8	5270	5298,52	2 u, nr
			5357					
5397,6	0	0,3	5397	5396,7	4	5397		
5451,1	0 n	0,3	5449	5450,1	8	5450		
			5538					
5552,72	s 2	0,05	5552	5553,1	4	5553	5552,44	5 u, nr
5655,80	3	0,1	5656	5655,1	4	5655		
5719,30	6 r	0,1	5717	5716,6	8	5716		
42,78	1	0,1					5742,74	4 u, nr
5819,20	2 u	0,3	5819	5816,1	6	5816		
61,15	4 u	0,2	5862	5861,6	8	5862		
5973,05	1 n	0,2	5972					
			5980					
6036,22	2 u	0,2	6034	6038,7	4			
53,00	1 u	0,3	6055	50,2	4			
6059,20	5	0,2	6057	6056,7	8	6057		
6128,55	3	0,08	6125	6129,2	8	6129		
6497,85	5	0,1	6499	6492,8	6	6493		
6578,04	0	0,1	6571					
6600,10	6	0,1	6590	6599,3	4	6599		
6616,04	0	0,3						
6809,05	5	0,1	6808			6803		

Nicht vorhanden sind in meinem Spektrum die Linien $\lambda = 4915$, 5357, 5538 und 5980 Å.-E., die von Huggins gesehen wurden. Wahrscheinlich sind sie Verunreinigungen zuzuschreiben. Auch enthielt mein Spektrum nicht die von Huggins und auch von Thalén angeführte Linie $\lambda = 4970{,}1$. Diese Linie ist jedoch nach Thalén eine der schwächsten.

Leider hatte der Versuch, das langwellige Spektrum des Wismutfunkens an dem großen Rowlandschen Konkavgitter des Bonner Instituts ($6\,^1/_3$ m Krümmungsradius) zu photographieren, keinen Erfolg. Belichtungen bis zu 5 Stunden brachten nicht die mindeste Andeutung einer Linie auf der rotempfindlichen Platte hervor.

In der nachfolgenden Tabelle 3 habe ich dann die auf meinen Platten auftretenden Luftlinien, die bisher für diesen Teil des Spektrums nur okular gemessen worden sind (von Huggins, Thalén und Gramont) zusammengestellt. Ich habe diese Linien als Luftlinien herausfinden können mittels des „Index of Spectra" von W. M. Watts, in dem dieser alle bis zu seiner Zeit (1889) bekannten Messungen zusammengestellt hat.

Tabelle 3.

Schwetz	Int. u. Aussehen	Diff.	Huggins	Thalén	Int. 1—10	Gramont
4779,74	2s N	0,08	4781	4779,1	10	4780
88,61	2s N	0,1	4788	4788,1	8	4788
4805,92	1 N	0,04	4804	4803,1	8	4805
4934,09	1 N	0,1	4931			
5001,70	4 N	0,1	4999	5002,2	10	5002
05,26	4 N	0,1	5003	5005,2	10	5005
07,47	1 N	0,05	5007	5006,7	4	5007
10,74	1 N	0,14	5010	5010,2	6	5016
45,27	2 N	0,1	5045	5045,1	8	5045
5350,64	2s N	0,05	5350	5351,1	2	
5465,61	1 N	0,2	5462	5461,6	4	
5535,84	0 N	0,1	5534	5534,1	8	5534
5666,81	4 N	0,06	5668	5666,1	10	5666
76,22	2 N	0,03	5675	5674,6	6	5675
79,71	3 N	0,05	5680	5678,1	10	5680
86,46	1u N	0,2	5686	5685,6	4	5686
5710,93	1 N	0,1	5709	5711,1	4	5711
47,45	0n N	0,3	5746	5745,1	4	5745
5928,10	2 N	0,1	5925	5929,5	4	
5932,05	3 N	0,1	5930	5932,1	10	5932
41,74	6 N	0,2	5942	5941,6	10	5942
52,65	1s N	0,05	5950	5949,2	4	
6157—6176	1 N-O.		6171	6170,7	5	6171
6482,20	0 N	0,15	6482	6479,8	5	6482
6563,63	0n H	0,3	6562	6562,1	7	6562

Die mit N bezeichneten Linien kommen dem Stickstoff, die mit O dem Sauerstoff und die mit H bezeichneten dem Wasserstoff der Luft zu. Die Linie 6171 ist bei meinen Aufnahmen in ungewöhnlicher Weise verbreitert. Sie erstreckt sich von 6157—6176, also über 19 A.-E. und läßt kein Intensitätsmaximum erkennen.

II. Kapitel.

Das Bogenspektrum des Wismuts.

1. Frühere Untersuchungen des Bogenspektrums des Wismuts.

Das Bogenspektrum, d. h. das Spektrum des im elektrischen Lichtbogen leuchtenden Bi-Dampfes, wurde zuerst erwähnenswert untersucht von Liveing und Dewar 1883 und zwar nur im ultravioletten Teil — $\lambda = 2277$ bis 3595.

Die ersten und besten Untersuchungen des ganzen Bogenspektrums, soweit es die damals vorliegenden Platten gestatteten, von $\lambda = 2061$ bis $\lambda = 5743$ A.-E., unternahmen dann im Jahre 1893 Kayser und Runge. Hagenbach und Konen stellten dann auch für das Bogenspektrum eine Photographie her, die die Linien bis zu den *D*-Linien aufwärts durch die beigefügte Wellenlängenskala abzulesen gestattet. Zuletzt wurde dann der kurzwellige Teil des Bogenspektrums von 4722 abwärts noch einmal untersucht von Exner und Haschek. Ihre Messungen bringen nur die starken Linien; sie stimmen mit denen von Kayser und Runge sehr gut überein — die Differenz beträgt im allgemeinen bis zu 0,05 Å.-E.

In Rubrik 3 der Tabelle 1 sind die von Kayser und Runge angegebenen Wellenlängen mit ihren Intensitäten eingetragen.

2. Eigene Untersuchungen.

Die äußerste von Kayser und Runge im langwelligen Teile des Bi-Bogenspektrums gemessene Linie ist 5742,47 A.-E. Soweit reichte die Empfindlichkeit der damals vorhandenen photographischen Trockenplatten. Ich versuchte nun mit Hilfe des großen Rowlandschen Konkavgitters des Bonner Instituts von $6^1/_2$ m Krümmungsradius und ca. 700 Linien pro Millimeter den oberhalb dieser Linie gelegenen langwelligen Teil des Bogenspektrums unter Benutzung der rotempfindlichen Platten von Wratten und Wainwright zu photographieren. Ich brachte kleine Stückchen des Bi-Metalls in der bekannten Weise in den mit 220 Volt und 8—10 Ampère erzeugten Kohlebogen und photographierte in der üblichen Weise.

Ich ging so bis zu 7- und 8stündigen Expositionszeiten, erhielt jedoch jedesmal auf der Platte nicht mehr als 9 Linien, die sich auf den Platten anderer in diesem Teile gemachter Aufnahmen befanden. Es ergab sich demnach, daß im Bi-Bogen oberhalb der Linie 5742,47 keine weitere photographierbare Linie liegt.

III. Kapitel.

Flammenspektrum des Wismuts.

1. Frühere Untersuchungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Spektra der Elemente niedriger Temperatur, d. h. die der in Flammen zum Leuchten gebrachten Dämpfe der Elemente von denen höherer Temperatur (Bogen- und Funkenspektrum) verschieden sind. Sie sind linienärmer, im allgemeinen treten dafür aber Banden auf. Der erste, der diese Spektren näher untersuchte, war Alexander Mitscherlich 1863. Für das Wismut-Flammenspektrum fand er folgendes: „Das Spektrum des Metalls erhält man am besten, wenn man eine beliebige Wismutverbindung oder das Metall selbst in die reduzierende Flamme (er benutzt die meistens verwandte Sauerstoff-Gasflamme) bringt, das des Oxyds, wenn man bei derselben Methode Bi in die stark oxydierende Flamme hält." Als Flammenspektrum des Metalls findet er ein Spektrum, das nur eine starke Linie — wenn ich seine Zeichnung richtig deute — die blaue Linie 4722 enthält. Die Zeichnung des von ihm gesehenen Wismutoxydspektrums dagegen zeigt eine Menge nach Rot abschattierter Banden, die sich vom blauen Teil des Spektrums bis ins äußerste Rot erstrecken. Die nähere Lage der Banden, die auch nur schematisch gezeichnet sind, läßt sich leider nicht ermitteln.

H. W. Vogel findet dann bei der Untersuchung des $BiCl_3$ in der Sauerstoffflamme, daß sich dieses $BiCl_3$ sehr schnell zersetzt und daß dann ein Spektrum entsteht, welches nur eine Linie — jedenfalls die blaue Bi-Linie 4722 — enthält. Das Wismutoxydspektrum glaubt er zu erhalten, wenn er $BiCl_3$ im Wasserstoff verflüchtigt. Der äußere Saum der Flamme färbe sich dann fahlblau und ergebe ein reiches Bandenspektrum. Leider ist es auch hier nicht möglich, aus der beigegebenen Zeichnung die Lage der Banden mit einiger Genauigkeit zu bestimmen, so daß ein Vergleich seiner Banden mit denen, die Mitscherlich und spätere Untersucher für Bi gefunden haben, ausgeschlossen ist.

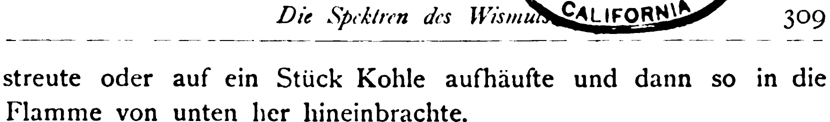
Zwei Jahre vorher hatte auch Lockyer gefunden, daß das Spektrum des Wismutmetalls in der Sauerstoffgasflamme keine Banden enthalte. Die Zeichnung des Wismutspektrums, die sich in der Tafel über „Spectra of metals at the temperature of the oxy-coalgas blowpipe" befindet, zeigt nur die blaue Linie 4722.

Dasselbe Spektrum findet dann wieder im Jahre 1894 Otto Vogel, der metallisches Wismut in die Gebläseflamme hineinbringt.

Allen diesen Ergebnissen scheinen zu widersprechen die Untersuchungen Hartleys. Er nimmt „a beautifully crystallized specimen of the metal" bringt dieses in die Gebläseflamme, exponiert das Spektrum, das er mittels eines einfachen Quarzprismas entwirft, 30 Minuten und erhält ein schönes Spektrum. Er mißt darin etwa 30 Bandenköpfe, die von 5805,5 A.-E. bis 3652 liegen sollen. Die Zeichnung, die er diesen Messungen beigibt, zeigt allerdings nur sehr wenige dieser Banden, es ist ein sehr schwaches gegenüber anderen mit derselben Expositionszeit und demselben Apparat entworfenen Spektren, z. B. gegenüber denen von Gold und Antimon. Die Linie 4722 gibt er in seinen Messungen nicht. Wem er das Bandenspektrum zuschreibt, ob dem Bi-Metall oder dem Bi-Oxyd ergibt folgendes: Er stellt Bi unter die Klasse der Elemente, die Bandenspektra haben und sagt von diesen: „It might be supposed that the band spektra were due to the oxides and not to the metallic elements; but there is evidence against this in the case or silver and gold, since no oxides of thise metals can exist at the temperature of the flame employed." Er hält das gefundene Bandenspektrum also anscheinend für das des Metalls selbst.

2. Eigene Untersuchungen.

Zur Erzeugung der Flammen benutzte ich einen Linnemannschen Brenner, der so eingerichtet ist, daß Leuchtgas in den äußeren Teil, Sauerstoff oder atmosphärische Luft in den inneren Teil der Flamme hineingelangt. Da das Aussehen des Spektrums gar nicht wenig, wie bekannt, davon abhängt, wie und in welchen Mengen man die zu untersuchenden Substanzen in die Flamme hineinbringt, so habe ich bei meinen Untersuchungen in dieser Hinsicht die verschiedensten Methoden benutzt. Das Wismutmetall brachte ich entweder in Stücken in die Flamme, indem ich diese mittels einer Zange in dieselbe hineinhielt oder ich benutzte zu Pulver zerstampftes Metall, das ich dann entweder von oben in die Flamme hinein-



streute oder auf ein Stück Kohle aufhäufte und dann so in die Flamme von unten her hineinbrachte.

Die Wismutsalze brachte ich entweder nach der bekannten Art der sogen. „Zigaretten“ — indem man die Salze in zigarettenförmige Papierdüten füllt — in die Flamme oder auch so, daß ich die Salze von oben in die Flamme hineinfallen ließ mittels eines Apparates, den ich mit Herrn Ludwig Börsch, der zu derselben Zeit im physikalischen Institut zu Bonn arbeitete, dort konstruierte. Der Apparat ist in der Arbeit des obigen eingehender beschrieben.

Bei allen Versuchen benutzte ich sowohl die reduzierende, wie oxydierende Flamme.

Entworfen und photographiert wurden die Spektren der so erhaltenen Flammen an einem Steinheilschen Glasspektrographen, der so lichtstark war, daß er bei einer Expositionszeit von 1 Sekunde das Spektrum des Eisenbogens vollkommen ergab.

Indem ich, wie oben beschrieben, jedesmal die Bedingungen änderte, erhielt ich annähernd zwanzig Photographien, die mir folgende Ergebnisse lieferten.

1. Das Wismutmetall in die Flamme gebracht, färbt diese wenig bläulich-gelb. Das Wismut schmilzt sofort. Das Spektrum, das sich nach Expositionszeiten von 10 bis zu 20 Minuten ergibt, ist das bekannte „Swansche Spektrum“ der Leuchtgasflamme. Nur die D-Linien sind stärker als gewöhnlich. Vom Wismut herrührend ist nur eine Linie vorhanden, die blaue Linie $\lambda = 4722$.

2. Wismutsalze, B_2O_3 oder $Bi(NO_3)_3$ Bismutum subnitricum färben die Flamme etwas mehr. Expositionszeiten bis zu 20 Minuten ergeben auf der photographischen Platte außer den Banden δ, ε, ζ des „Swanschen Spektrums“ und den starken D-Linien die blaue Wismutlinie 4722, eine schwache Linie bei $\lambda = 550\ \mu\mu$ — vielleicht die starke Bogenlinie 5552,44 — und schließlich auch einige aber nur ganz schwach angedeutete Banden bei $\lambda = 560\ \mu\mu$ und $\lambda = 440$ bis $450\ \mu\mu$.

Diese Ergebnisse und die der meisten früheren Untersucher führen zu folgenden Schlüssen:

1. Das Flammenspektrum des Wismutmetalls zeigt keine Banden. Es ist nur charakterisiert durch die blaue Linie $\lambda =$ 4722 A.-E.

2. Die Banden, die sich bei der Untersuchung der Bi-Salze ergeben, sind dem Wismut-Oxydspektrum zuzuschreiben; sie sind indes derartig schwach, daß sie bei größerer Dispersion nicht er-



halten **werden** können und daher eine genauere Untersuchung ihrer Lage und insbesondere ihrer Struktur ausschließen.

3. Über andere Wismutverbindungsspektra liegen bisher nur sehr wenige Untersuchungen vor. Dem Wismutchlorid $BiCl_3$ schreibt Mitscherlich ein sehr schönes Spektrum zu. Die Zeichnung, die er dafür gibt, zeigt nämlich außergewöhnlich viele und starke Banden. Lecoq de Boisbaudran sagt über dieses Spektrum: „Le $BiCl_3$ donne, dans la flamme de gaz, un spectre à bandes assez vif, mais peu durable. Après le départ, on obtient une faible image de la raie 4722."

Auch bei meinen Untersuchungen über dieses Spektrum erwiesen sich die $BiCl_3$-Salze als allzuleicht flüchtig. Trotzdem ich in die Flamme, um die Dissoziierbarkeit möglichst herabzudrücken, einen kräftigen Strom Chloroform hineinleitete, bekam ich doch immer wieder dasselbe Spektrum wie beim Bi_2O_3. Es scheint demnach auch ausgeschlossen, dieses Spektrum, wenigstens bei größerer Dispersion, wo längere Expositionszeiten erforderlich sind, zu erhalten.

Die Flammenspektra von $BiBr_3$ und BiJ_3 sind, soweit mir bekannt ist, in nennenswerter Weise nur von Mitscherlich untersucht worden. Seine Zeichnungen von diesen Spektren zeigen sehr nette Banden. Ich selbst habe keine weiteren Untersuchungen darüber unternommen.

Vollkommen von diesen Flammenspektren verschieden sind die, welche man nach einer Methode erhält, die zuerst von Gouy angegeben wurde. Er läßt den Gas- oder Sauerstoffstrom der Flamme über eine Lösung eines Wismutsalzes in Salzsäure hinwegströmen, so daß, wie beim sogen. Zerstäuber, von diesem kleine Partikelchen mit weggerissen werden. So kann er, wie er sagt, erreichen, daß das Wismut in den heißesten Teil der Flamme in „la surface du cone intérieur" hineingelangt. Er findet, daß er ein Spektrum erhält, das mehr dem Bogenspektrum als dem Flammenspektrum ähnlich sieht.

Eingehendere und genauere Untersuchungen hat dann später Charles de Watteville nach dieser Methode gemacht. Es gelang ihm sogar das Flammenspektrum des Wismuts an einem Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius zu photographieren. Die Linien, die er so in seinem Spektrum gefunden hat, habe ich in Rubrik 4 der Tabelle 1 zum Vergleich nebst den Intensitätsangaben angeführt. Wie man sieht, ist das nach dieser Methode erhaltene Flammen-

spektrum nichts anderes als das Bogenspektrum. Zu erwähnen wäre noch, daß Watteville bei Wismut keine Banden gefunden hat, während ihm fast die meisten anderen Elemente solche gezeigt haben.

IV. Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Wismutspektra.

1. Vergleich des Funken- und Bogenspektrums; enhanced lines.

Ein Blick auf die Tabelle 1 und 2 ergibt sofort, wie verschieden Bogen- und Funkenspektra eines und desselben Elementes sind. In dem einen treten Linien auf, die in dem anderen fehlen und umgekehrt. Im allgemeinen nimmt man nun an, daß sich das Spektrum beim Übergange vom Bogen- zum Funkenspektrum in seiner Hauptenergie, d. h. in der Zahl und Intensität der Linie nach kürzeren Wellen hin verschöbe. Daß es davon auch Ausnahmen gibt, zeigt ganz deutlich das Wismut. Wir sehen nämlich, wenn wir einen Blick auf die Tabellen werfen, daß die relative Anzahl und Intensität der Linien im Funkenspektrum nach längeren Wellen, im Bogenspektrum dagegen nach kürzeren Wellen hin zunimmt. Die Linien, die ausschließlich im Funkenspektrum auftreten, sind von Lockyer als enhanced lines bezeichnet worden. Die Tabellen 1 und 2 lassen uns sofort die enhanced lines des Wismutspektrums erkennen, wie sie schon früher von Steinhausen als solche gefunden waren. Ich habe sie in der Tabelle 1 mit dem Buchstaben *e* versehen. Meine Untersuchungen fügen der Reihe der enhaced lines von Steinhausen noch alle Linien oberhalb 574 $\mu\mu$ hinzu.

Daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum auch Einfluß auf den Charakter einer Linie haben kann, dafür sei als interessantes Beispiel die Wismutlinie 5552,72 erwähnt. Diese wurde von Kayser und Runge als eine im Bogen starke, unscharfe und nach Rot abschattierte Linie gefunden, von mir dagegen im Funkenspektrum als eine äußerst feine, scharfe Linie.

Im allgemeinen nimmt man an, daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum einen Übergang von niedrigerer zu höherer Temperatur darstelle. Daß diese Annahmen aber auf äußerst unsicheren Füßen stehen, zeigen die Untersuchungen Hartmanns. Durch Abkühlen der Elektroden des Bogens konnte dieser in einigen Fällen das Funkenspektrum und durch Erhitzen der Elektroden beim Funken umgekehrt das Bogenspektrum erhalten. So behauptet er,

die Wismutlinie 4259,8, die im Funken sehr stark, im Bogen dagegen gar nicht auftritt, im Bogenspektrum erhalten zu haben dadurch, daß er nicht, wie gewöhnlich den Bogen zwischen Kohleelektroden, sondern zwischen Metallstücken sofort erzeugt und dann die Anzahl der den Bogen erzeugenden Ampère möglichst vermindert.

2. Aussehen der Spektrallinien des Funkenspektrums.

Wie im allgemeinen die Funkenlinien, so waren auch die von mir gemessenen Linien fast durchweg unscharf und verbreitert. Dabei zeigten sie noch die bekannte Erscheinung, daß die meisten von ihnen an den Elektroden sehr stark sind, während sie nach der Mitte zu fast verschwinden. Diese Erscheinung der sogen. tips oder dots hat Schuster und Hemsalech Grund zu wichtigen Untersuchungen gegeben. Sie schreiben dies der Entfernung der verdampfenden und leuchtenden Metallteilchen bis nur zu einer bestimmten Grenze von den Elektroden zu und versuchen die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen von den Elektroden weg verbreitern, mittels rotierender photographischer Platten zu messen. Die Spektrallinien erscheinen dann gekrümmt, und aus der Stärke der Krümmung können sie die gesuchte Größe schätzen. Sie finden dabei, daß sich besonders für Wismut die Linien in ganz verschiedener Weise krümmen, daß also den Teilchen, die die einzelnen Spektrallinien erzeugen, verschiedene Geschwindigkeiten zuzuschreiben sind.

3. Einfluß der Selbstinduktion auf das Wismutspektrum.

Inwieweit sich das Funkenspektrum des Wismuts durch Einschaltung von Selbstinduktion in den Stromkreis ändert, untersuchte zuerst Hemsalech. Er findet im Bi-Spektrum drei verschiedene Klassen von Linien, die auf die Selbstinduktion hin verschieden reagieren. Die Linien erster Klasse, zu der die im Bogen starken, im Funken schwachen Linien $\lambda = 5552,7$, 4308,7 und 3596,3 gehören, werden stärker mit zunehmender Selbstinduktion; die Linien zweiter Klasse, als zu der gehörig sich die enhanced line 5271,1 herausstellt, verschwindet augenblicklich; die Linien dritter Klasse, alles enhaced lines, nehmen mit zunehmender Selbstinduktion bald bis zum Verschwinden ab. Umfangreichere Untersuchungen über dieses Phänomen stellt Néculcéa an. Er untersucht den ultravioletten

Teil der Spektra und findet, daß dort bei Einschaltung einer relativ geringen Selbstinduktion (0,000557 henry) die enhanced lines ohne Ausnahme, daneben auch einige Bogenlinien im Spektrum verschwinden. Die übrigen Linien, die also alle im Bogenspektrum auftreten, nehmen mit zunehmender Selbstinduktion langsam in der Intensität ab. Bei Einschaltung von 0,04 henry Selbstinduktion sind sie alle bis auf die Linie $\lambda = 2276{,}63$ verschwunden. Linien der ersten Klasse von Hemsalech findet er nicht. Die Linien, die sich der Selbstinduktion gegenüber so zähe und ausdauernd verhalten, bilden jedenfalls, ebenso wie die enhanced lines, eine besondere Gruppe der Spektrallinien eines jeden Elementes. Ich habe sie für Wismut in der Tabelle 1 mit dem Buchstaben *i* bezeichnet. Diese Linien in Serien zusammenzufassen, ist bisher trotz verschiedener Versuche noch nicht gelungen.

4. Einfluß des Druckes auf das Wismutspektrum.

Es ist bekannt, daß die Spektrallinien, wenn der Druck der umgebenden Luft gesteigert wird, sich nach Rot hin, wenn er vermindert wird, sich nach Violett hin verschieben. Eingehendere und erfolgreiche Versuche machte hierüber Humphreys. Er brachte den Lichtbogen in einen festen, dichten Metallkasten, in dem er durch Einpumpen den Druck bis zu 15 Atmosphären steigerte, zerlegte das Licht durch ein Rowlandsches Konkavgitter größter Art und maß die entstehenden Verschiebungen. Auch für einige Wismutlinien konnte er bei Vergrößerung des Druckes Verschiebungen feststellen. Er fand für:

$\lambda = 2898{,}08$ Å.-E. bei 10 Atm.-Druck die Verschiebung 26.
$\lambda = 2989{,}15$ „ „ 10 „ „ „ 34.
$\lambda = 3397{,}31$ „ „ $13^1/_4$ „ „ „ 48.

Die Verschiebungen sind angegeben in Tausendstel Å.-E.

Es scheinen demnach auch für die Wismutlinien die Gesetze richtig zu sein, daß die Verschiebung proportional der Wellenlänge und proportional dem Drucke zunehme, zumal da sich die Vermutung, daß die Verschiebung der Linien für die einzelnen Elemente angenähert proportional zum Produkte aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten und der dritten Wurzel des Atomvolums sei, als richtig auch für das Wismutspektrum herausgestellt hat. Für alle übrigen Elemente hat sich dann aus dieser Tatsache ergeben, daß die Verschiebungen umgekehrt proportional zu den Schmelztemperaturen

der einzelnen Elemente sind. Dieses Gesetz ist, auf Grund eines Nachweises von Pictet, nur für das Wismutspektrum nicht zutreffend. (Man vergleiche hierüber die Tabellen in Kaysers „Handbuch der Spektroskopie" Bd. II, S. 325).

5. Einfluß des Magnetfeldes auf das Wismutspektrum.

Inwieweit sich das sogen. Zeemann-Phänomen am Wismutspektrum zeigt, d. h. inwieweit sich die Einwirkung magnetischer Kräfte beim Wismutspektrum äußert, hat nur Purvis eingehend untersucht. Er findet, daß sich die blaue Linie 4722,8, wenn man die Lichtquelle in ein starkes magnetisches Feld senkrecht zu den Kraftlinien bringt, in 6 Bestandteile zerspaltet, die symmetrisch zu beiden Seiten der ursprünglichen Lage der Linie sich befinden. Die Linien $\lambda = 3024{,}77$ und 2989,10 zerspalten sich ebenso in nur 4 Komponenten, während die Linien $\lambda = 4121{,}75$ 3596,35 3397,41 2993,39 2938,40 zu Triplets werden, bei denen die ursprüngliche Linie die mittlere stärkste Komponente bildet.

6. Gesetzmäßigkeiten im Wismutspektrum.

Kayser und Runge haben, wie in vielen anderen Spektren, auch zwischen den Linien des Wismutspektrums Gesetzmäßigkeiten herausgefunden. Sie fanden, daß, wenn man zu den Schwingungszahlen, d. i. zu den reziproken Wellenlängen verschiedener Wismutlinien die Zahlen:

1024490
622517
2166719

addiere, sich wieder Schwingungszahlen anderer Linien des Spektrums ergeben. Die Linien der Tabelle 1, zwischen denen diese Gesetzmäßigkeiten bestehen, habe ich dort mit dem Buchstaben *s* bezeichnet.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kayser für die gütigen Angaben des Materials und die überaus freundliche Hilfeleistung bei der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Bonn, den 1. Juli 1908.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I** u. **II**.

W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. — Phil. Trans. **154**. II. 139—160. 1864.

R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. scient. Upsal. (3) **6**. 1868.

H. Becquerel, Spectres d'émission infrarouges des vapeurs métalliques. Compt. rend. **99**. 1884.

W. N. Hartley and Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175**. I. 63 bis 137. 1884.

F. Exner und Haschek, Wellenlängen der Funkenspektren. Wien 1902.

A. de Gramont, Analyse spectrale directe des minéraux. Paris 1895.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

E. Demarçay, Spectres électrics. Paris 1895.

W. N. Hartley, Phil. Trans. **175**. II. 325—342.

H. A. Rowland, A preleminary table of the Solar spectrum wave-lengths. Chicago 1896.

H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Physik (4) **3**. 195 bis 203. 1900.

W. M. Watts, Index of spectra. Manchester 1889.

H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Abhandl. Berlin. Akad. 1893.

F. Exner und Haschek, Bogenspektren der Elemente, Wien 1904.

A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121**. 1864.

H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe. **1**. Berlin 1889.

N. Lockyer, Researches on the spectra of meteorites. Proc. Roy. Soc. **43**. 1887.

W. N. Hartley, Phil. Trans. **185**. A. 161—212. 1894.

O. Vogel, Zeitschr. für anorganische Chemie. **5**. 42—62. 1894.

Charles de Watteville, Thèse. Paris 1904.

J. Steinhausen, Enhanced lines. Dissertation. Bonn 1904.

G. Hemsalech, Journ. de phys. (3) **8**. 652—660. 1899.

E. Néculcéa, Thèse. Paris 1906.

W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. **6**. 169—232. 1897.

J. E. Purvis, Proc. of the Cambridge Phil. Soc. **14**. 217—227. 1907.

Das Bogenspektrum des Zirkons.

Von

Albert Bachem.

Von Herrn Geheimrat Professor H. Kayser erhielt ich die Aufgabe, das Bogenspektrum des Zirkons zu untersuchen. Veranlaßt wurde das Thema durch ein von Herrn Dr. R. Böhm-Berlin zur Verfügung gestelltes chemisch reines Zirkonpräparat. Wegen der geringen Quantität aber eignete sich dieses nicht zu der beabsichtigten Untersuchung und wurde zu anderweitigen Zwecken aufbewahrt. Zu vorliegender Arbeit verwandte ich deshalb Zirkonnitrat aus der Merckschen Fabrik in Darmstadt.

Für die Spektralaufnahmen benutzte ich das Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts mit 16000 Linien pro Inch und einem Krümmungsradius von 6,6 m. Zur Erzeugung des Spektrums brachte ich das Zirkon in einer Bogenlampe zum Verdampfen. Um das Auftreten von Kohlenbanden möglichst zu vermeiden, höhlte ich die Anode mit dem Stichel so weit aus, daß nur noch ein schmaler Rand stehen blieb, dann füllte ich das Zirkonnitrat ein und brannte die Kohle solange an, bis das blaue Kohlenlicht verschwand, und unter Zischen das viel hellere, weiße Zirkonlicht auftrat. Dann erst belichtete ich die Platte; und zwar betrug die Belichtungsdauer $^1/_2$ bis $1\,^1/_2$ Stunde.

Meine Werte sind bezogen auf die Buisson- und Fabryschen Eisennormalen, die bekanntlich die größte bisher erreichte Genauigkeit besitzen. Da diese jedoch bereits bei 6494 enden, war ich gezwungen, für den weiter nach Rot liegenden Teil meines Spektrums die Normalen zweiter Ordnung zu benutzen. Die Genauigkeit der Messung wird dadurch nicht beeinträchtigt; beide Ordnungen liegen nämlich, wie durch sorgfältige Messungen festgestellt wurde, normal übereinander.

Bei meiner Arbeit kam es mir hauptsächlich darauf an, eine möglichst große Genauigkeit und Vollständigkeit zu erreichen.



Erstere läßt sich gerade beim Zirkonspektrum leicht erzielen, da die Linien sich durch große Schärfe auszeichnen. Im allgemeinen machte ich zwei Messungen, die dann meist eine Differenz bis zu 0,005 Å. zeigten. Stieg die Abweichung darüber, so wiederholte ich die Messung. Nur bei schwachen und unscharfen Linien ließ ich Abweichungen bis 0,01 Å. zu. Im roten Teile, wo die Linien sehr schwach und breit sind, habe ich noch größere Abweichungen zulassen müssen. Hiernach würde die Ungenauigkeit im allgemeinen unter 0,002 Å. bleiben. In Wirklichkeit ist sie aber weit größer. Im roten und gelben Teil fehlten stellenweise geeignete Normalen, so daß ich auf größere Strecken interpolieren mußte. Im Ultraviolett waren vier nebeneinanderliegende Normalen durch Zirkonlinien verdeckt, so daß auch hier durch große Interpolation die Ungenauigkeit wuchs. Jenseits 2373 mußte ich sogar auf 200 Å. extrapolieren. Eine weitere Fehlerquelle kam dadurch in meine Messungen, daß sich für gleiche Linien, auf verschiedenen Platten gemessen, verschiedene Werte ergaben, und zwar waren alle Linien der einen Platte gegen solche der anderen in derselben Richtung und um den gleichen Betrag verschoben. Diese Verschiebung betrug meist wenige Tausendstel; sie stieg jedoch bis 0,05 Å. Die Erscheinung läßt sich folgendermaßen erklären: Bei ganz feiner Justierung wirft jede Stelle des Gitters das Bild des Spaltes an dieselbe Stelle der Platte. Die Aufnahme ist dann unabhängig von der Beleuchtung des Gitters und infolgedessen auch von der Stellung der Lampe. Bei einer gröberen Justierung entsteht ein unscharfes Bild auf der Platte, und zwar dadurch, daß die Spaltbilder, die von verschiedenen Teilen des Gitters entworfen werden, nebeneinander fallen. Es kommt nun häufig vor, daß bei ruhigem Brennen der Lampe das Maximum der Beleuchtung an ein und derselben Stelle des Gitters bleibt und dadurch ein scharfes Bild entsteht. Fällt nun bei der Zirkonbelichtung dieses Maximum nicht an dieselbe Stelle wie bei der Eisenaufnahme, so entsteht dadurch eine Verschiebung der Zirkonlinien gegen die Eisenlinien. Und diese Verschiebung tritt schon auf bei der scheinbar feinsten Justierung. Ich sah mich daher gezwungen, bei den Justierungsaufnahmen die Lampe andauernd zu verstellen. Dadurch wurde die Justierung so fein, daß die Verschiebung erst in der dritten Dezimale nachweisbar wurde, stellenweise sogar völlig verschwand. Für den langwelligen Teil ließ sich diese Genauigkeit nicht erreichen, hier waren Verschiebungen bis 0,05 Å. nicht zu vermeiden. Um die dadurch ent-

stehenden Fehler zu eliminieren, habe ich die Platten, welche keine Verschiebung gegeneinander zeigen, als normal angenommen und die übrigen darauf bezogen. Unter Berücksichtigung aller dieser Faktoren möchte ich die Fehlergrenze zu 0,01 Å. angeben; an den Enden des Spektrums kann sie den dreifachen Betrag erreichen.

Hierbei ist jedoch vorausgesetzt, daß die Normalen die von den Verfassern angegebene Genauigkeit besitzen. Damit bei einer eventuellen Korrektion der Normalen auch meine Messungen entsprechend verbessert werden können, habe ich die benutzten Normalen mit angegeben.

Um eine möglichst große Vollständigkeit zu erreichen, habe ich meine Messungen einerseits bis 2166, andererseits bis 7169 ausgedehnt. Sehr oft sind die Zirkonlinien von Eisenlinien verdeckt; ich habe dann diese Linien zwischen Zirkonlinien im eisenfreien Teile der Platte gemessen. Im Ultraviolett ist dieses so oft der Fall, daß ich einige Zirkonlinien als Normalen einführen mußte, um zwischen diesen die verdeckten Linien zu messen. Ganz schwache Linien, deren Messung unmöglich war, habe ich in der Tabelle als solche vermerkt. Innerhalb der Kohlenbanden läßt die Vollständigkeit zu wünschen übrig, da ich dort nur die hervortretenden Linien messen konnte. Die Angabe der Intensitäten in Zahlen zwischen 1 und 10 beruht auf Schätzung und hat nur den Zweck, eine bessere Orientierung zu ermöglichen. Zur Auffindung von Verunreinigungen habe ich meine Werte mit den Resultaten von Exner und Haschek verglichen. Es fanden sich 1 Linie des Aluminiums, 2 des Bors, die eine des Kohlenstoffs, 7 des Calciums, 5 Cerlinien, 1 Magnesiumlinie und die beiden Natriumlinien. Möglich ist, daß 2 Linien dem Kupfer und 1 dem Nickel angehören.

Im ultravioletten und im roten Teile traten Zirkonbanden auf, jedoch so schwach, daß sich nur die Köpfe angenähert bestimmen ließen. Die roten sind nach dem langwelligen, die ultravioletten nach dem kurzwelligen Teile abschattiert.

Bevor ich zu meinen Messungen übergehe, möchte ich die bisher erschienenen Arbeiten über Zirkon kurz erwähnen. Die älteste Untersuchung machte Thalén;[1] er maß 26 stärkere Linien mit Fehlern von mehreren Å. Die Arbeit ist also wertlos. Ebenso die Arbeit von Troost und Hautefeuille.[2] Chemische Untersuchungen über Zirkonerde sind von Linnemann[3] angestellt



worden. Weitere Untersuchungen haben Demarçay[4]) und Lohse[5]) angestellt; jedoch sind diese Messungen so schlecht, daß manchmal die Identifizierung der Linien Schwierigkeiten macht. Lohse[6]) hat auch das Funkenspektrum des Zirkons untersucht. Ein Vergleich zeigt, daß die stärkeren Linien mit denen des Bogenspektrums übereinstimmen. Im übrigen sind große Unterschiede vorhanden. In seine Untersuchung über Druckverschiebung hat Humphreys[7]) 3 Zirkonlinien einbezogen und eine Verschiebung von 0,02 Å. bei 9 Atmosphären Druck festgestellt. Gramont[8]) erwähnt eine Gruppe von 5 Zirkonlinien, welche für die chemische Analyse besonders charakteristisch seien. In seiner Abhandlung über Enhanced lines[9]) untersucht Lockyer 21 Zirkonlinien, die mit den meinen gute Übereinstimmung zeigen. Am wertvollsten sind zweifellos die Messungen von Rowland und Harrison,[10]) sowie die von Exner und Haschek.[11]) Beide Messungen erstrecken sich über einen größeren Teil des Spektrums, von 3054—4934, bzw. von 2291—4688. Sie differieren gegen die meinen um 0,1 bis 0,2 A. Der Grund dafür liegt darin, daß jene die Rowlandschen Normalen benutzten, während ich diejenigen von Buisson und Fabry wählte. Im allgemeinen haben die Verfasser die gleichen Linien gemessen wie ich. Wo dagegen die Zirkonlinien durch Kohlenbanden überlagert werden, stellen sich Unterschiede ein. Am stärksten ist das in der Cyanbande $\lambda = 3833$ der Fall, in der ich manche von jenen gemessene Linien nicht auffinden konnte. Ich habe die Anzahl solcher fehlenden Linien durch Zahlen vermerkt.

Literaturverzeichnis.

1) Thalén, Nova acta reg. soc. Ups. 1868. 21.
2) Troost u. Hautefeuille, Comptes Rendus **73.** 620. 1871.
3) Linnemann, Wiener Berichte **91** II. 1019. 1885.
4) Demarçay, Spectres Électriques, Paris 1895.
5) Lohse, Berliner Sitzungsberichte **I.** 179. 1897.
6) Lohse, Publikationen des Astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam **12.** 109. 1902.
7) Humphreys Astrophys. Journal **II.** 169. 1897.
8) Gramont, Comptes Rendus **126.** 1513. 1898.
9) Lockyer, Enhanced lines 1904.
10) Rowland u. Harrison, Astrophys. Journal **I.** 373. 1898.
11) Exner u. Haschek, Wellenlängen der Bogenspektren **II.** 206.



λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
2166,735	1			2411,037	1	+ Fe	
69,969	1			13,284	1	+ Fe	
78,040		Bandenkopf?		13,310		*n*	
2207,937	1			19,387	3		E
10,863	1			34,544	2		
11,714	1	} Unsicher		35,124	2	+ Fe	
14,140	1			41,967	3		E
16,640	2			49,831	4		E 2
18,033	1			57,421	4		
30,063	1			62,630	1	+ Fe	
69,110		Bandenkopf? } Zirkonbande?		65,375	1		
69,362	1			72,875	1	+ Fe	
77,141	1			77,291		Bandenkopf	
80,311	1			79,764	1	+ Fe	
85,200	1			81,337	1		
91,083	2		E*	83,258	3		
94,018	3		E	84,164	2	+ Fe	
95,456	2			85,581	1		
98,136	1			87,266	3		
2303,116	2		E	88,135	3		
10,931	1			89,739	1		
17,225	2			90,629	3		
20,006	1			91,134	2		
22,443	1			96,467	2	+ Fe	
24,450	1			2501,110	1	+ Fe	
24,728	2			03,981	1		E
30,317	2			06,880	3	+ Fe	
43,464	2			10,811	1	+ Fe	
48,584	3			14,292	3	+ Fe } Zirkonbande	
51,628	1			16,092	5	+ Fe	
53,169	1			16,845	1		
55,882	1			17,601	1	+ Fe	
57,391	3		E	18,075	1	+ Fe	
63,503	1	} Zirkonbande		19,179	3	+ Ee	
70,449		Bandenkopf		21,894	1	+ Fe	
72,910	3		E	22,822	2		
73,577	1		E	24,082	3	+ Fe	
73,737		*n* (Normale)		24,262	1	+ Fe	
74,400	1		E	27,406	1		
80,534	1			28,481	3	+ Fe	
82,012	3			29,104	1	+ Fe	
84,141	2		E	32,451	4		E 2
87,161	3		E	35,144	1	+ Fe	
87,977	2		E	35,572	1		
88,596	2			38,000	1	+ Fe	
89,190	2		E	39,617	1		E
89,492	1			40,940	1		
93,798	1			42,091	4		E
95,598	3	+ Fe		45,952	1	+ Fe	
97,218	1			49,580	1		
99,214	1			50,489	1		E
2404.858	2	+ Fe		50,518	4		E
05,490	1		E	56,399	1		
06,626	1	} + Fe		62,541		*n*	
06,801	1			67,038	1		E
10,491	2	+ Fe		67,406	1		E

*) Exner und Haschek.

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
2567,605	4		E	2706,147	1		E
68,836	5		E	09,304	1		E
71,390	1+7+1	2 Begleiter	E	11,478	3		E
				12,391	3		E
76,070	1	+ Fe		14,228	3		E
79,506	1			14,419		*n*	
83,368	3	} Zirkonbande	E	17,452	1		E
83,604	1		E	18,233	1		E
85,837	1	+ Fe		18,999	2		
88,016		*n*		20,321	2		E
89,025	1+3	Begleiter	E	20,873	2		
89,602	1			22,582	5		E
91,700		Bandenkopf		23,673	1		
93,683	1	+ Fe		25,437	2		E
98,338	1	+ Fe		26,461	5		E
99,366	2	+ Fe		26,994	1		E
2607,045	1	+ Fe		28,526	1		
09,386	1		E	29,904	1		
11,839	1	+ Fe		32,693	4		E
12,141	1	+ Fe	E	33,423	1		
13,787	1			33,549	1		
14,150	1	+ Fe		34,825	5		E
17,590	1	+ Fe		35,432	1		
19,169	1			37,284	1		
25,629	1	+ Fe		37,858	1		
26,364	1		E	38,729	1		
28,250	1	+ Fe		39,518	1		
28,296		*n*		39,550		*n*	
30,316	1		E	40,317	2		
30,867	3+1	Begleiter	E	40,486	2		
31,273	1	+ Fe		41,519	3		
35,393	1		E	42,534	1+4	Begleiter	E
38,676	1			45,832	4		E
39,046	4	< schwache	E	46,451	1	+ Fe	
41,364	1	Linien		46,951	1	+ Fe	
43,361	2		E	48,580	1		
47,240	1			49,276	1	Begleiter	
47,732	1		E	50,219	1		
50,339	3		E	50,915	2		E
58,636	1		E	52,182	4		E
63,120	1			52,475	1		
65,131	1			54,183	2		E
67,756	3		E	55,719	1	+ Fe	
69,414	2		E	58,786	4		E
			E 1	59,461	1		E
70,929	2	< 3 schwache		61,885	2		E
78,603	5	Linien	E	63,005	1		E
79,065		*n*		68,704	3	}	E
81,728	1		E	68,828	1		
87,709	1		E	73,344	1		
89,429	2		E	74,029	1	}	E
92,578	2		E	74,151	3		
92,883	1		E	78,225		*n*	
93,497	3		E	83,544	2		E
94,023	3		E	86,852	1	unscharf	E
95,396	2	< schwache Linien	E	88,097	1	+ Fe	
99,579	3	+ Fe	E	90,134	2		E·
2700,103	4	Begleiter	E	92,026	1		E

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
2793.383	1		E	2874,862	1		
94,814	1			75,961	3	unscharf	E
95,114	1		E	77,529	3		E
95,530	3			80,807	1		E
96,894	4		E	81,549	3	+ Fe	
98,266	1	Begleiter + Fe		82,071	2		E
99,139	3		E	83,768	1		E
2801,071	1	+ Fe		84,410	1		E
01,992	1			88,007	2		E
02,703	2			89,393	2		E
06,605	1			92,233	2		E
06,761	2		E	94,764	1		
07,128	1			95,189	1		
08,146	2		E	98,214	1		E
10,895	3		E	98,672	2		E
13,277	1	+ Fe		98,852	1		
13,290		*n*		2901,574	2		E
14,884	3		E	01,777	2		E
15,479	1		E	02,228	1		E
18,720	3		E	03,503	1		E
19,535	1		E	04,228	1		E
20,300	1		E	04,369	1		E
21,540	1		E	04,714	1		E
25,541	3		E	05,190	3		E
27,518	2 + 1	unscharf	E	07,343	2		E
29,783	1		E	10,214	2		E
33,047	2			12,157		*n*	
33,886	2		E	15,968	1 + 4	Begleiter	E
34,372	2		E	16,210	1		E
36,473	1		E	16,439	1		E
37,206	3		E	16,604	3		E
37,995	2		E	18,213	4		E
39,314	3		E	23,849	1	+ Fe	E
39,961	1			24,610	2		E
43,492	3		E	25,600	2		E
44,556	4		E	26,968	4		E
46,155	1			29,085	1		
48,168	3		E	29,599	1		E
48,501	3		E	31,033	1		
50,505	1			34,589	3		E
51,800		*n*		36,287	3		E
51,939	3		E	36,876	1		
54,406	2		E	37,702	2 + 1	unscharf	E
56,046	2		E	40,732	1		E
57,953	1		E	41,347		*n*	
59,406	1			42,263	1		
60,826	2		E	44,202	1		
60,987	1			45,442	2		E
61,674	1		E	47,861	1	+ Fe	
63,300	1			48,927	4		E
65,076	2		E	50,657	1		E
65,589	2		E	51,458	4		E
66,352	1		E	52,224	3		E
69,790	4		E				E 1
71,893	1			53,924	1	+ Fe	
72,506	2		E				E 1
73,290	1			55,560	1		
74,176		*n*		55,764	3		E

λ	I	Bemerkungen	gem.
2956,347	1		
57,344	1		
60,854	3		E
62,665	4		E
64,547	2		E
64,850	1		E
65,229	1	+ Fe	
65,605	1		
65,963	1		
66,638	1		
66,883	2	+ Fe	
68,947	3		E
69,170	2		E
69,604	3		E
70,078	1	+ Fe	
72,818	1		E
73,117	1		
73,208	2		
73,663	1		E
75,756	1		E
76,592	3		E
78,035	4		E
78,945	1		
79,163	3		E
80,788	1		E
81,000	3		E
83,547	1	+ Fe	
85,369	3		E
87,293		*n*	
87,777	1		E
90,109	1		E
91,384	2		E
94,404	1	+ Fe	
98,291	1		E
98,453	1		E
99,483	1	+ Fe	E
3000,921	1	+ Fe	
02,462	1		
03,715	3		E
05,353	1		E
05,490	2		E
08,093	2	< 2 schwache Linien (Zirkonbande)	E 2
11,733	3	< 1 schwache Linie (Zirkonbande)	E; E 1
13,309	2	(Zirkonbande)	E
14,427	1	< 2 schwache Linien (Zirkonbande)	E; E 2
19,828	2	(Zirkonbande)	E
20,440	3	(Zirkonbande)	E
20,627	1	(Zirkonbande)	E
21,064	1	< 2 schwache Linien (Zirkonbande)	E 3
28,025	3	(Zirkonbande)	E
29,502	3	(Zirkonbande)	E
30,152		*n* (Zirkonbande)	
30,907	3	(Zirkonbande)	E

λ	I	Bemerkungen	gem.
3036,377	3	(Zirkonbande)	E
36,484	2	(Zirkonbande)	E, E 1
44,096	1	+ Fe (Zirkonbande)	E
45,810	1	< 3 schwache Linien (Zirkonbande)	E; E 3
49,324	1	< 4 schwache Linien (Zirkonbande)	E; E 3
54,823	4	< 1 schwache Linie (Zirkonbande)	E R*; E 1
57,200	1	(Zirkonbande)	E
60,102	2	(Zirkonbande)	E R
61,330	2	(Zirkonbande)	E R
63,568	1	(Zirkonbande)	E
64,626	2	(Zirkonbande)	E R
65,196	2	(Zirkonbande)	E R
68,018	1	< schw. Linien (Zirkonbande)	E2R1
75,725		*n* (Zirkonbande)	
85,317	1	< 2 schwache Linien (Zirkonbande)	E R; E 2
90,411	1	< 2 schwache Linien (Zirkonbande)	E; E 2
94,776	2		E R
95,052	3		E R
			R 1
95,807	2		E
99,212	3		E R
			E 1
3106,566	4		E R
08,344	1		E
			E1R2
10,858	3		E R
11,131	1		E
13,477	1		E
		schwache Linien	E1R1
20,732	3	schwache Linien	E R
			E 1
25,184	2		E R
25,661		*n*	
25,909	4		E R
28,767	1		E
29,162	4		E R
29,749	4		E R
30,040	1		E
30,405	1		
31,091	2		E
32,050	3		E R
33,224	2		E R
33,475	4		E R
			E 1
36,944	2		E R
38,675	5		E R
39,784	2		E
48,805	2		E
			R 1
55,667	3		E R
55,938	1		

*) Rowland und Harrison.

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
3156,983	3		E R	3285,751	2		
57,816	3		E R	85,866	3		E R
59,108	1			87,288	2		E
61,004	1			88,349	1		
64,309	4		E R	88,790	3		E R
65,435	3		E R	96,381	2		E
65,980	5		E R	3302,632	2		E
66,255	3		E R	05,149	5		E
66,600	1		R	06,272	6		E R
75,447		*n*		09,873	2		E R
78,088	3	} schwache Linien	E R	11,324	2		E R
81,575	3		E	13,679	3		E R
81,935	3		E R	14,482	4		E R
82,872	4		E R			} schwache Linien	E1R1
			R 1	18,492	2		E R
91,026	1		E	19,010	4		E R
91,217	3		E R				E1
91,907	3	< 2 schwache Linien	E R	22,976	4		E R
			R 2				E2
3204,338	1		R	23,739		*n*	
04,887	2		E R	26,780	4	< schwache Linien	E R
08,299	2		E R				E1
10,960	1			33,538	1		E
12,013	3		E R	34,241	4		E R
12,566	1		E	34,600	4		E R
12,838	2		E R	37,898	1		E
14,190	5		E R	38,403	4		E R
22,455	2		E	40,546	6		E R
25,790		*n*		43,788	1		
28,802	4		E R	44,778	5		E R
31,693	5		E	47,047	1		
33,091	1		E	53,636	3		E R
34,119	4		E R	54,370	4		E
34,775	1	unscharf	E	56,085	6		E
			R	57,263	6		E
36,606	1			59,941	3		E
41,045	5		E R	60,440	2		E
42,147	2		E	62,687	2		E
43,962	2		E R	63,804	3		E
47,531	3	Cu?	R	67,804	3		E
50,417	3		E R	68,609	1		E
54,260	2	< schwache Linien	E	69,251	2		E
60,099	3		E R	70,590	2		E
64,798	2		E R	70,789		*n*	
69,642	3		E R	72,901	1		
71,003		*n*		73,417	4		E
71,118	4		E	74,730	5		E
72,220	5		E R	76,263	3		E R
73,043	6		E R	77,444	3		E R
73,947	3	Cu?		78,301	2		E
75,125	2		E	79,915	1		E R
76,354	1						E1
79,267	6		E R	85,782	2		E
80,730	2		R	87,883	5		E R
			E 1	88,303	6		E R
82,717	1		E	91,978	9	unscharf	E R
82,820	2		E	93,127	6		E R
84,710	6		E R	94,639	2		E R

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
3396,329	4		E R	3475,432	1		
96,650	3		E	78,299	4		E R
97,910	1	*n*	E	78,490	3		E
			R 1	78,778	4		E R
99,337				79,017	5		E
99,358	6		E	79,380	7		E
99,776	2		E	80,394	3		E
3401,779	1		E	81,153	7		E R
02,509	1			81,427	2		
02,864	4		E R	82,800	3		E R
03,684	5		E R	83,000	3		E
04,836	6		E	83,528	5		E R
			R 1				E 1
08,072	3		E R	85,322	3		
08,767	1			85,344		*n*	
10,247	7		E R	90,561	1		
11,777	1			93,264	1		
13,349	3		E	95,367	1		
14,655	5		E 2 R	96,204	9	unscharf	E R
16,676	1			96,996	1		
19,107	2		E	97,895	2	}	
19,649	2		E R	99,569	4		E R
24,635	1		E	3500,129	1		
24,817	4	+ Fe	R	01,340	2		E
26,919	1			01,482	2		E
27,039	2			05,216	1		
30,279	2		E	05,478	4		E R
30,524	7		E R	05,660	5		E R
31,560	3		E	06,027	3		
32,391	3		E	06,468	1		
33,898	13	unscharf	E	07,665	2		
37,131	6		E R	09,319	4		E
38,226	0		E R	10,447	4		E
40,428	3		E	11,534	1		
40,577	1		E	12,339	1		
40,962	1	*n*		12,660	1		
43,551	3		E	13,820		*n*	
45,155				14,629	1		
46,594	3		E R	19,602	6	} Kohlenbande	E R
47,355	4		E R	20,290	1		
49,889	1		E	20,867	4		
			E 1	22,167	1		
54,652	2		E	23,618	1		
55,888	4		E R	24,519	1	Ni?	
57,169	3		E R	25,805	5		E
57,555	5		E R	27,423	2		
58,923	3		E R	29,974	2		
59,932	1			30,211	2		E
61,078	3		E R	30,841	2		
61,354	1		E	33,223	4		E
			E 1	35,161	3		E
63,014	5		E R	36,937	3		
65,615	2		E	39,003	1	C?	
69,046	1		E	39,886	1	C?	
69,925	2		E	42,619	5		E
71,116	1		} E R	47,694	6		E
71,178	3			49,504	3		
72,876	1		E	49,722	3	}	E

λ	I	Bemerkungen	gem.
3550,458	4		E
51,947	6		E R
54,064	3		
56,594	9		E R
56,879		*n*	
58,950	2		E R
65,414	3		E
66,099	6		E
68,128	2		
68,860	13		E
70,078	1	Kohlenbande	
72,469	0	unscharf	E R
73,072	4		E
75,790	5		E
76,852	7		E
77,548	2		E
78,210	3		
81,182	2	+ Fe	
86,294	4		E
87,974	5		E
88,304	4		
88,782	1		
91,703	1		
93,108	1		
99,884	3		
3601,182	7		E R
06,681		*n*	
07,358	3		E
08,836	1	+ Fe	
11,883	4		E R
12,314	1		
13,090	5		E R
13,420	2		
13,679	3		E
14,764	6		E R
15,064	1		
18,747	2	+ Fe	
23,877	6		E R
25,380	1		
28,980	1		
30,005	5		E R
31,433	2	+ Fe	
33,471	3		
34,137	4		E R
36,429	4		E R
38,686	1		E
39,552	2		
40,391		*n*	
46,859	1		
47,811	1	+ Fe	
55,526	3		
56,854	1		E
			R1
60,884	1		
61,169	3		E
61,286	1		
62,113	3		
63,637	5		E R

λ	I	Bemerkungen	gem.
3667,028	2		
68,429	4		E
71,030	1		
71,250	5		E R
72,633	2		
74,702	7		E R
77,628		*n*	
78,879	4		
80,344	1		E R
83,449	2		
87,446	1	+ Fe	
			R2
97,452	6		E R
98,157	7		E
3700,995	1	+ Fe	
06,607	1		E
09,264	8		
14,109	3		E
14,769	6		E
			E1
18,808	3		
19,907	1	+ Fe	
24,379		*n*	
26,910	4		
27,688	1		
29,696	3		
31,247	5		
			E1
38,098	2		
50,619	4	unscharf d.	
51,585	7	Cyanlinie	E
52,227	2		
53,615		*n*	
57,767	2		
64,371	5		E
66,386	3		E
66,807	6	Cyanbande	
67,855	2		
77,078	5		
80,527	5		E
91,381	4		E
92,379	2		
3896,468	5		
00,699	4		
05,346		*n*	
			E3
49,045	6		E
63,879	7		E
65,526		*n*	
72,046	3		
77,593	4		E
79,037	2		E
85,409	4		E
86,252	1	+ Fe	
90,314	6		E
91,275	6	Kohlenbande	E R
91.919	1		E R
92,007	1	+ Fe	

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
3896,514	2		E R	4002,526	1		E
97,626	1		E R	03,073	2		E
			E1	04,366	1		E
99,678	1	+ Fe		04,844	2		E
3900,506	4		R	07,574	3		E
			E1				E1
02,929	1	+ Fe		12,225	3		E R
06,681		*n*		16,965	2		E
14,304	1			18,099	1		E
15,927	7		E R	18,362	4		E R
16,615	2		E			wahrsch. Banden	E3
21,786	4		E R	21,872		*n*	
			E1	23,971	5		E
26,759	1		E	24,429	5		E R
27,903	1	+ Fe	E	24,909	5		E R
29,522	5		E R	27,199	5		E R
30,278	1	+ Fe					R1
33,178	1		E	28,939	3		E
34,111	5		E R	29,673	6		E R
34,785	5		E R	20,028	4		E R
35,818		*n*		30,751	1	+ Fe unsch.	E
36,040	3		E R			Banden	R2
41,603	2		E R	33,073	2	+ Fe unsch.	E
			E3	34,072	3		E R
55,778	1		E	35,881	5		E R
			E2	40,224	2		E R
58,215	8		E R	41,619	2		E R
61,548	3			42,209	3		E R
62,152	1			43,566	5		E R
63,767	2	Kohlenbande	E	44,573	5		E
			R1	45,612	5	+ Fe	E R
66,641	5		E	45,730	3	Kohlenbande	R
68,245	5		E				E1
69,232	1	+ Fe		48,663	8		E R
72,276	1		E				R1
73,361	1		E	50,314	6		E R
73,490	5		E R	50,462	3		E
75,272	3		E R	54,421	2		E R
			E1	55,029	6		E R
77,291	1		E	55,697	4		E R
77,457	2		E R				E1R1
			E1	57,806	2		R
77,745		*n*				Banden	E2R2
78,708	2		E	60,559	2		E R
			R1	61,518	5		E R
81,581	3		E R			< schw. Linie + Fe	E1
82,136	1		E R	64,150	6		E R
84,723	3		E	68,693	1		E R
86,170	1	+ Fe unsch.		71,077	2		E R
86,774	1		E	72,702	7		E R
			E1	74,918	4		E R
88,656	2		E	76,517	3		E R
89,269	1		E	76,641		*n*	
89,481	2		E	77,026	3		R
91,126	9		E R	78,306	4		E R
			E3	79,831	1		
98,962	9	wahrsch. Banden	E	81,205	8	C? unscharf durch Banden	E R
			E2	82,270	1		E R

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
4083,075	2		E R	4234,297	3		E R
84,287	2	unscharf	E R	36,023	4	+ Fe unsicher	E R
85,688	3	durch	E R	36,516	3		E
87,678	1	Banden	E R	37,399	3		E R
			E1	39,297	7		E R
90,512	6		E R	40,333	5		E R
90,773	2		E R	41,189	5		E R
93,142	1		E R	41,677	6		E R
			E1R1				E2
95,973	1			43,527	1		E
96,621	3		E R				E1
			R1	53,539	1		E R
4107,503	4		E R				E2
08,375	2		E R	56,423	1		E R
09,803	3			55,031	5		E R
10,023	2		R				E1
		Ce	E1R2	61,174	1		E R
18,552		*n*		61,391	1		E R
21,448	5		E R			schwache	E1R1
		Ce	R1	64,886	1	Linien	E R
34,685		*n*					E3R1
35,668	1		E R	68,002	3		E R
37,009	1	schw. Linien	R2	71,751	2	+ Fe	E
47,677		*n*		73,493	3		E R
49,202	10	Kohlenbande	E R	74,774	3	unscharf	E R
50,975	5		E R	76,692	1		E
			E1	77,340	1		E R
52,629	3		E R				E1
56,226	8		E R	81,998	1		R
			E1	82,193	6		E
61,211	9		E R	82,407		*n*	
66,353	4		E R	82,992	1		E1
			R2	85,230	1		E R
79,786	4		R2	86,486	3		E R
			E1R1			< 2 schw. Linien	E2R2
83,283	3		E R	91,174	2		E
87,536	4		E	91,322	3		E R
			R3	93,103	2		E
91,441		*n*		94,101	1	+ Fe unsicher	E
94,727	3		E R	94,451	1		E
			R1	94,779	5		E R
99,077	7		E	95,137	1		E
4201,424	3		E				E1R2
			E1	4301,776	2		E
08,956	8		E				E1
11,854	6		E	02,865	5		E R
13,826	4		E				E1
18,403	2		E	04,678	4		E
			E1				E2R2
22,350	1		E	07,919	2		
24,222	2	+ Fe	E	08,920	2		
			E2	09,090	1		E
25,466	1		E				E1
			E1	07,799	1		E R
27,727	8		E R	12,208	1		E R
31,594	3		E R				E1
		Banden?	E2R1	15,089		*n*	
33,615		*n*		17,299	5		E R

λ	I	Bemerkungen	gem.
4319,022	2		E R
21,147	2		E R
			E2
24,010	2		E R
25,425	4		E R
25,590	1		
25,749	3		
29,548	1		E R
33,246	2		E R
			E2R1
37,603	2	Ce-Verunreinigung?	E R
			E1
39,533	2		E
			E1
41,125	6		E R
			E1R1
43,019	1	schwache Linien	E R
			E2R1
46,507	2		E R
			E1R2
47,889	6+1	Begleiter	E R
48,908	1		E
			E1
52,741		*n*	
58,726	2		E R
			E1
59,736	7		E R
			R1
60,796	5		E
			E1
66,438	5		E R
70,947	5		E R
			E1
73,054	2		E R
75,935		*n*	
79,770	7	< schw. Lin. + Fe	E R
			E4R1
94,482	1		E
94,926	4		E R
95,203	4		E
			E1
4400,220	2		E R
			E2R1
02,939	2		E
03,334	4	< schw. Linien + Fe	E R
			E4
13,026	4		E
			E1R1
14,529	4		E R
20,444	4		R
27,278	2	+ Fe unsicher	E R
27,314		*n*	
29,082	1		E R
			E1
31,478	3	< schwache Linien	E R
			E2R2
38,030	2		E
40,443	4		E
			E1

λ	I	Bemerkungen	gem.
4442,988	6	< schwache Linien	E
			E2
50,262	2		E
54,789	6		E R
55,405	2		E R
56,279	2		E R
57,410	5		E R
			E2
60,303	2		E R
			R1
61,207	4		E
66,888	3		E R
			E1R1
66,554		*n*	
68,763	2		E R
70,301	3		E R
70,546	5		E R
			E1R1
85,423	1		R
			E1R1
94,400	3		R
			E
94,572		*n*	
95 428	2		R
96,962	9		E R
4507,105	6		E R
23,100	1		E
			E1R1
31,155		*n*	
35,748	7		E R
39,975	3		E
42,220	6		E R
			R1
47,864		*n*	
53,008	5		E R
53,965	3		R2
55,125	4		E
55,520	4		E R
58,019	1		E R
58,693	1		E
62,117	1		E
65,445	2		E R
74,480	1		R
75,515	6		E
76,189	1		E
82,279	2		E R
84,216	1		E
86,365	1		E1
90,534	3		E R
92,658		*n*	
4602,566	6		
02,944		*n*	
04,415	4		E
			E2
13,950	3		R
26,405	4		E
29,062	3		R
33,985	7		E R

λ	I	Bemerkungen	gem.	λ	I	Bemerkungen	gem.
4640,124	2		E R	4996,318	1		
44,820	3		E R	5001,880		*n*	
47,437		*n*		12,072		*n*	
57,633	3		E R	46,584	3		
59,475	1		E	49,827		*n*	
61,771	1		R	60,391	1		
67,140	1		E R	64,898	3		
78,855		*n*		65,209	2		
83,419	4		E R	70,249	2		
84,250	2		E	73,968	1		
85,185	1			78,246	3		
87,805	10		E R	83.343		*n*	
88,452	6		E R	85,259	2		
4703,016	2			5110,415		*n*	
07,287		*n*		12,271	3		
07,778	3		R	15,248	2		
10,076	9		R	27,364		*n*	
11,908	5		R	33,391	2		
13,422	3			55,436	3		
17,610	4		R	57,983	2		
19,106	6		R	60,979	1		
32,319	7		R	65,945	1		
36,785		*n*		67,492		*n*	
39,474	9		R	83,691	2		
51,890	1			91,585	4		
53,053	2			92,362		*n*	
54,046		*n*		5201,141	2		
62,765	3		R	09,300	2		
72,310	6		R	24,926	3	Kohlenbande	
84,938	4		R	32,958		*n*	
88,687	3		R	43,446	1		
89,109	1			66,568		*n*	
89,657		*n*		77,385	3		
93,264	1			80,033	2		
94,953	1			94,812	2		
4805,872	4		R	96,782	3		
06,681	1			5301,958	1		
09,472	3			02,316		*n*	
15,044	4			11,390	4		
15,621	6			11,762	1		
23,521		*n*		21,240	1		
24,282	3			24,196		*n*	
28,035	3			30,817	1		
38,759	2			50,074	4		
38,976	1			50,335	4		
51,354	3			50,876	1		
59,756		*n*		51,891	1		
66,051	3			53,367	1		
78,226		*n*		62.538	4		
81,236	2			63,342	1		
83,594	2			69,364	1		
93,119	1			71,498		*n*	
4903,324		*n*		85,120	7		
19,006		*n*		86,632	2		
34,052	2		R	5405,108	2		
62,295	1			05,780		*n*	
66,104		*n*		07.593	4		
94,743	1			21,842	2		

λ	I	Bemerkungen		λ	I	Bemerkungen		
5428,402	1			6027,059		*n*		
34,530		*n*		28,611	1			
37,724	2			32,599	3			
40,407	1			45,847	3			
48,518	3			49,226	3			
55,616		*n*		62,840	4			
77,371	1			65,493		*n*		
77,763	1			6100,085	2			
78,301	3			06,462	2			
80,803	3			14,788	2			
86,065	2			20,821	2		Zirkonbande	
88,298	1			21,927	4			
97,521		*n*		24,843	3			
5502,113	6			27,477	6			
06,783		*n*		34,567	5			
07,859	1			37,700		*n*		
17,086	3			40,458	4			
18,021	1			43,219	6			
28,377	1			55,608	1			
32,269	6			57,718	3			
35,418		*n*		60,186	1			
36,674	2		Kohlenbande	70,217		Bandenkopf		
37,385	3			78,227	1			
45,295	4			89,399	2			
69,632		*n*		91,569		*n*		
86,770		*n*		92,957	3		Zirkonbande	
5612,066	2			6204,142	1			
15,658		*n*		13,057	3			
20,095	9			14,691	3			
23,478	5			24,186	1			
58,835		*n*		29,398		Bandenkopf		
64,488	9			30,732		*n*		
66,236	3			37,747	1			
80,872	7			38,588	1			
85,380	2			46,401	1	Fe?		
5708,847	2			52,586	3			
09,396		*n*		57,257	4			
18,123		Bandenkopf		67,070	2			
35,660	7			79,765	1			
48,099	1	verschwomm.		82,623	1		Zirkonbande	
63,013		*n*		92,888	1	verschwomm.		
78,475	1			99,658	4			
97,710	7			6304,339	1			
5847,271	1			13,029	5			
68,226	1		Zirkonbande	13,540	1			
69,454	4			14,717	1			
79,749	7			18,056	1			Normalen fehlen
85,570	2			21,347	3			
5901,029	1			24,464		Bandenkopf		
25,093	3		Normalen fehlen	32,215	1		Zirkonbande	
35,162	3			40,369	2			
55,320	4			44,934		Bandenkopf		
77,761		Bandenkopf		45,219	4			
84,207	4			45,975	1			
84,809	1			46,505	2			
95,350	1		Zirkonbande	51,266	1		Zirkonbande	
6001,024	3			78,438	2			
25,350	1			86,372	1			

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
6393,612		*n*			3370,789
96,376	1				II Ordn. *n*
6406,989	3		6752,726	1	
26,174	1		62,373	2	
34,335	1		69,143	3	
39,142	3	} Zirkonbande	90,885	1	
45,741	3				3399,337
		3225,790			II Ordn. *n*
		II Ordn. *n*	6828,797	1	
51,628	2	} doppelt gemessen, Mittelwert	32,919	1	
57,630	1		46,995	3	
58,548	1		87,783	2	
70,224	4	+ Bandenkopf			3445,155
84,348	1				II Ordn. *n*
89,658	4		6953,901	1	
93,100	2				3485,344
94,994		*n* } Zirkonbande			II Ordn. *n*
6503,272	3		90,850	1	
05,455	1		94,377	1	
06,377	3		7027,327	1	
08,041		Bandenkopf			3513,820
		3271,003			II Ordn. *n*
		II Ordn. *n*	87,352	1	
50,546	2		97,733	2	
69,415	1	} Zirkonbande	7102,937	1	
76,573	1		03,747	1	
91,996	2		11,844	1	
6603,245	3				3556,879
34,248	1				II Ordn. *n*
77,994	1		69,044	2	
88,171	1				3606,681
6717,866	1				II Ordn. *n*

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Kayser, für das mir stets bezeigte freundliche Wohlwollen und für die rege Anteilnahme, mit der er meine Arbeit gefördert hat, herzlichst zu danken.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 10.

Die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen.

Von

Gotthelf Leimbach.

Mit 22 Figuren.

1. Einleitung.

Es sind in den letzten Jahren mehrere umfangreiche Arbeiten über die Strahlungseigenschaften der gebräuchlichsten Lichtquellen veröffentlicht worden, deren Resultate Schaum[1]) in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt hat. Aus dieser ersieht man, daß die von den verschiedenen Forschern gefundenen Werte untereinander Abweichungen von mehreren Hundert Prozent zeigen. Eine abschließende Kenntnis der Strahlungseigenschaften der untersuchten Lichtquellen erscheint demnach durch die bisher veröffentlichten Arbeiten noch nicht erreicht.

Ich bin daher darangegangen, nach einer einwandsfreien Methode zunächst die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen zu ermitteln, und habe mich bemüht, den Ursachen der erwähnten Abweichungen nachzuspüren. Der Vergleich meiner Resultate mit den wichtigsten bisher vorliegenden gab dann Gelegenheit, die jeweils angewandten Methoden kritisch zu besprechen und dabei eine Erklärung für die Abweichungen zu gewinnen.

2. Nomenklatur der Strahlungseigenschaften.

Folgende Größen charakterisieren die Strahlungseigenschaften einer Lichtquelle:

a) Der spezifische Wattverbrauch,

das ist die zur Erzeugung einer Kerzenstärke erforderliche Anzahl Watt. Die Fabriken pflegen dabei als Kerzenstärke den Mittelwert der in horizontaler Richtung ausgesandten Lichtstrahlung anzugeben. Der spezifische Wattverbrauch fällt dann relativ günstig aus, da die Lichtstrahlung in horizontaler Richtung zumeist am stärksten ist. Eine wissenschaftliche Beurteilung verlangt jedoch, daß man statt

dessen die „mittlere sphärische Kerzenstärke" in Rechnung setzt, d. h. den Mittelwert der nach allen Richtungen des Raumes entwickelten Kerzenstärken. Der Wattverbrauch für eine „mittlere sphärische Kerze" fällt dadurch größer aus, wie der kurz „pro Kerze" angegebene, doch werden bei Berücksichtigung der räumlich erzielten Helligkeit die für die verschiedenen Lichtquellen gewonnenen Zahlen erst exakt miteinander vergleichbar.

b) Die „mittlere sphärische Gesamtstrahlung".

Unter Gesamtstrahlung schlechthin verstehen wir den Teil der aufgewandten Energie, der in Strahlung verwandelt wird; der Rest geht durch Wärmeableitung, Wärmekonvektion usw. nutzlos verloren. Da die Lichtquellen im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen verschieden stark strahlen, so wird ein Vergleich nur dann möglich, wenn der räumliche Mittelwert der Gesamtstrahlung herangezogen wird. Wir nennen diesen Wert mittlere sphärische Gesamtstrahlung.

c) Die „mittlere sphärische Lichtstrahlung",

das ist der Absolutwert desjenigen Teiles der Gesamtstrahlung, der als eigentliche Lichtstrahlung entsandt wird. Auch hier deutet die gewählte Bezeichnung an, daß es ein Mittelwert der räumlich ungleichförmigen Lichtstrahlung ist.

Die Kombination dieser drei Größen ergibt:

d) Das „relative Strahlungsvermögen",

d. h. den Quotienten $\frac{\text{Energiewert der Gesamtstrahlung}}{\text{aufgewandte Energie}}$.

Das relative Strahlungsvermögen ist um so größer, je größer die Gesamtstrahlung ist, oder je kleiner der durch Wärmeableitung usw. verlorene Energiebetrag ist.

e) Den „Lichteffekt",

d. h. das Verhältnis $\frac{\text{Energiewert der Lichtstrahlung}}{\text{Energiewert der Gesamtstrahlung}}$,

unter dem Energiewert stets die absolute Größe des sphärischen Mittelwertes verstanden. Da jede Temperaturstrahlung in überwiegendem Maße aus Wärmestrahlen besteht, so wird der Lichteffekt durchweg relativ klein ausfallen. Selektive Strahlung im Infrarot vergrößert den Lichteffekt und bringt die Lichtquelle dem von Wärmestrahlen freien Idealstrahler näher.

f) Den „Nutzeffekt",

das Verhältnis $\frac{\text{Energiewert der Lichtstrahlung}}{\text{aufgewandte Energie}}$.

Er ist stets kleiner als der Lichteflekt und würde diesem nur dann gleich werden, wenn keinerlei Verluste durch Wärmeableitung usw. aufträten.

g) Die „absolute spezifische Lichtstrahlung“,

das ist das Verhältnis $\frac{\text{mittlere sphärische Lichtstrahlung}}{\text{mittlere sphärische Kerzenstärke}}$,

d. h. der zur Erzeugung einer Kerzenstärke erforderliche Energiewert der Lichtstrahlung in absolutem Maße, eine Größe, die zuerst Tumlirz bestimmt und mit „mechanisches Äquivalent der Lichteinheit“ bezeichnet hat. Es will mir scheinen, als ob diese letztere Bezeichnung schon mancherlei begriffliches Unheil angerichtet habe, und ich schlage daher vor, sie durch die oben gewählte zu ersetzen. Die Bezeichnung „mechanisches Äquivalent der Lichteinheit“ oder kurz „mechanisches Lichtäquivalent“ verführt dazu, jeder photometrisch gemessenen Kerzenstärke den gleichen Energiewert zuzuschreiben. In Wirklichkeit aber entsprechen zwei unserem Auge gleich erscheinende physiologische Wirkungen durchaus nicht gleichen Energiewerten. Vielmehr kann der physiologische Eindruck einer Kerzenstärke durch erheblich verschiedene Energiewerte erzeugt werden, je nach der Farbe der Lichtquelle. Eine nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz erfolgende Intensitätszunahme der kürzeren Wellenlängen kann die optische Helligkeit um ein Vielfaches erhöhen, ohne daß der Absolutwert der Lichtenergie dabei eine Steigerung um das gleiche Vielfache erfahren muß. Das „mechanische Lichtäquivalent“ ist also keine universelle Konstante, wie der Name andeutet, und wie es auch häufig mißverstanden worden ist,[2]) sondern es unterliegt dem Einfluß der Temperatur des Strahlers. Der höheren Temperatur entspricht eine Verschiebung des Energiemaximums nach der Seite der kürzeren Wellenlängen; die höhere Temperatur vergrößert also zunächst den Lichteffekt. Hand in Hand damit geht aber auch ein größerer Reichtum an roten, gelben und grünen Strahlen, die die optische Helligkeit bestimmen. Von Lichtquellen gleichen Wattverbrauches wird also die die kleinere „absolute spezifische Lichtstrahlung“ besitzen, die sich auf der höheren Temperatur befindet.

3. Die angewandte Methode.

Das genaueste Verfahren zur Ermittlung dieser Größen wäre gewesen: mit Hilfe eines Linearbolometers die spektrale Energieverteilung jeder Lampe in verschiedenen Strahlungsrichtungen zu



ermitteln und die der sichtbaren und der gesamten Strahlung zugehörigen Flächenstücke zu planimetrieren. Ich schlug diesen Weg einmal deshalb nicht ein, weil mir ein für infrarote Strahlen durchlässiger Spektralapparat nicht zur Verfügung stand, und dann, weil ich befürchtete, daß die bei dieser Methode erforderlichen Lampen mit geraden Fäden, die für diesen Zweck hätten angefertigt werden müssen, den normalen Verhältnissen nicht entsprochen haben würden.

So entschied ich mich dafür, die Gesamtstrahlung ohne Zwischenschaltung irgend einer absorbierenden Optik bolometrisch zu messen und die Trennung der sichtbaren Strahlung davon durch Einschaltung eines Absorptionsgefäßes zu vollziehen. Die von Russner vorgeschlagene Ferroammoniumsulfatlösung erwies sich als relativ gut geeignet. Wie mit Hilfe dieser Lösung eine einwandfreie Trennung der sichtbaren von der gesamten Strahlung erreicht werden kann, wird weiter unten gezeigt werden.

4. Beschreibung der Apparatur.

a) Das Bolometer.

Als Meßinstrument wurde das bereits früher[3]) ausführlich beschriebene Bolometer benutzt und zwar in Verbindung mit dem Kugelpanzergalvanometer nach Du-Bois-Rubens. Das Instrument war fast durchweg auf eine halbe Schwingungsdauer von 8 Sek. astasiert. Die Wheatstonesche Brücke und das Bolometer wurden etwa 1 Stunde nach Einschalten des Brückenstromes stationär. Der Temperaturausgleich war dann so vollkommen vollzogen, daß der vom Galvanometerspiegel reflektierte Lichtstreifen auf der 3 m weit abstehenden Skala praktisch völlig ruhig blieb. Das lästige Wandern war nur bei stetiger Veränderung der Zimmertemperatur zu beobachten.

b) Das Glühlampenstativ.

Das Bolometer selbst blieb fest aufgestellt und wurde von der zu untersuchenden Lampe bestrahlt, die ihrerseits zur Ermittlung der Strahlung in den verschiedenen Richtungen um eine horizontale Achse drehbar gemacht wurde. Zu diesem Zwecke wurde ein Stativ folgender Form gebaut (Figur 1).

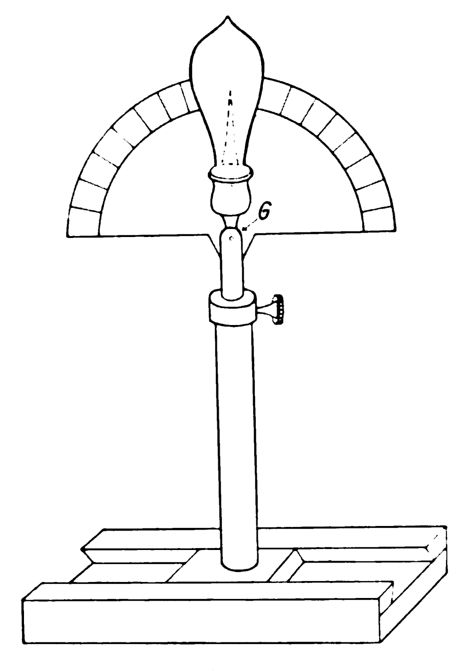
Die Drehung der Lampe wurde durch ein Gelenk *G* ermöglicht. Um stets den gleichen Abstand von 1 m von Mitte Lichtquelle bis zur Bolometerfläche zu erzielen, — der bei der Drehung ja ver-

ändert wird — war das Stativ auf einem Schlitten verschiebbar, außerdem konnte die Lampe noch in der Höhe verstellt werden. Ein an der Fassung befestigter Zeiger spielte auf der in Intervalle von 10 zu 10 Grad geteilten Skala.

5. Fehler und erforderliche Korrektionen.

a) Reflexionen im Bolometer.

Bei Probemessungen aus verschiedenen Abständen der Lichtquellen fanden sich Intensitätswerte, die mit den nach dem Ent-



Figur 1.

fernungsgesetz berechneten nicht übereinstimmten. Das legte die Vermutung nahe, daß Reflexionen innerhalb des Bolometers die Abweichungen verursachten. Es fanden sich z. B. folgende Werte bei

einem Abstand von	Energie gefunden	berechnet	Diff. in %
110 cm	8,4	8,3	1
100 „	11,6	10	15
85 „	16,8	13,9	19,8

Die Lichtquelle war groß im Vergleich zur Oberfläche des Bolometers. Somit konnten an den beiden Bolometerbändern seitlich Licht- bzw. Wärmestrahlen vorbeigelangen, die an der Rückwand

im Innern reflektiert wurden und dann die Rückseite der Bolometerbänder trafen. Der Fehler mußte dann aber um so größer werden, je näher die Lichtquelle dem Bolometer gerückt wurde, was die kleine Tabelle bestätigt.

Zur Abhilfe wurde 1. ein schmaler Spalt unmittelbar vor den Bolometerbändern angebracht und 2. die trotz mattschwarzer Lackierung noch störende Rückwand mit feinstem schwarzen Samt überzogen. Darauf wurden die oben angeführten Messungen wiederholt, sie führten zu folgenden Resultaten:

bei Abstand von	Energie gefunden	berechnet	Diff. in °/₀
110 cm	8,3	8,3	0
100 „	10	10	0
85 „	13,7	13,9	< 2

Die letzte kleine Abweichung liegt noch innerhalb der Beobachtungsfehler.

b) Oberfläche und Absorption des Bolometers.

Sodann wurde die absorbierende Oberfläche des Bolometers bestimmt. Da direkte Messungen hierzu nicht führen konnten, so wurde der von Angström mit so großer Sorgfalt ermittelte Wert des mechanischen Lichtäquivalentes der Hefnerlampe zur Bestimmung dieser Bolometerkonstante herangezogen. Nach Ångström beträgt die Lichtstrahlung einer Hefnerlampe in 1 m Abstand $8{,}6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$. Indem ich nun die Strahlung einer Hefnerlampe aus 1 m Entfernung auf mein Bolometer wirken ließ und die dabei nach der unten beschriebenen Methode in absolutem Maß ermittelte Lichtstrahlung durch $6{,}8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ dividierte, ergab sich die wirksame Oberfläche, durch seitlich sitzende Rußteile gegen die früher mikroskopisch ermittelte vergrößert.

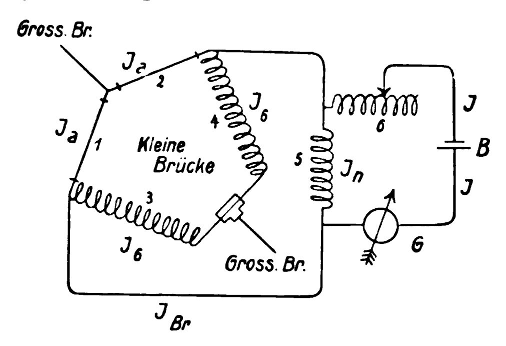
c) Variation des Bolometerwiderstandes.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit der ganzen Anordnung zu erzielen, benutzte ich einen wesentlich höheren Brückenstrom wie in der zitierten Arbeit. Auf Grund früherer Erfahrung war damit eine beträchtliche Erwärmung der Bolometerbänder und so auch eine Widerstandserhöhung verbunden. Der Einfluß derselben auf die Bolometerkonstante ergibt sich folgendermaßen:

In Figur 2 ist die kleine Brücke aus der früheren Schaltung dargestellt, die aus den Bolometerbändern 1 und 2, die zur Kom-



pensation des durch Bestrahlung der anderen beiden, nicht gezeichneten Bänder erzielten Effektes angeheizt wurden, und aus den Widerständen 3 und 4 (gleicher Größe) besteht.



Figur 2.

B sei die Heizbatterie, *G* das Milliampèremeter, 5 ein Nebenschluß- und 6 ein Regulierwiderstand. Es werde nun mit I_a der durch die Bolometerbänder fließende Strom bezeichnet, mit I_b der durch die Widerstände 3 und 4 fließende und mit I_{Br} der in die kleine Brücke hineingeschickte Gesamtstrom, der selbst ein durch die Größe des Nebenschlusses 5 bestimmter Teil des das Milliampèremeter durchfließenden Stromes I ist. Würde nun keine Erwärmung der Bänder 1 und 2 mit wachsender Stromstärke eintreten, so würde der Widerstand derselben konstant bleiben und damit I_a leicht zu ermitteln sein. Da I_a als Bruchteil von I den absoluten Wert des Strahlungseffektes bestimmt, so ist die Abhängigkeit des Widerstandes von 1 und 2 von der Stromstärke zu ermitteln. Wir gelangen zu I_a mit Hilfe folgender Beziehungen:

Es ist bei Bezeichnung der entsprechenden Widerstände mit w nebst Index:

$$I_a = I_{Br} - I_b \tag{1}$$

$$I_b = I_a \cdot \frac{w_a}{w_b} \tag{2}$$

$$I_a = I_{Br} - I_a \cdot \frac{w_a}{w_b} \tag{3}$$

$$I_a = \frac{I_{Br}}{1 + \frac{w_a}{w_b}} \tag{4}$$

Andererseits ist:

$$I_{Br} = I - I_n \tag{5}$$

$$I_n = I_{Br} \cdot \frac{w_{Br}}{w_n} \tag{6}$$

$$I_{Br} = I - \frac{I_{Br} \cdot w_{Br}}{w_n} \tag{7}$$

$$I_{Br} = \frac{I}{1 + \frac{w_{Br}}{w_n}} \tag{8}$$

Die Kombination von Gleichung (4) und (8) liefert das gesuchte I_a als Funktion der verschiedenen Widerstände und der Stromstärke I, die abgelesen wird. Es ist:

$$I_a = \frac{I}{\left(1 + \frac{w_{Br}}{w_n}\right)\left(1 + \frac{w_a}{w_{l_i}}\right)}. \tag{9}$$

Um eine Anschauung von den Änderungen zu geben, seien die Werte von w_a, w_{Br} und der Zahlwert der Bolometerkonstante C für eine Anzahl von I-Werten aufgeführt.

Tabelle 1.

Stromstärke in 10^{-2} A.	W_a	W_{Br}	C
0,4	176	173	212
0,5	178	174	209
0,6	180	175	207
0,7	183	176	205
0,8	186	178	202
0,9	188	179	199
0,95	191	180	197
1,0	193	181	194

Sollte C dasselbe bleiben, so mußte eine konstante Brückenstromstärke beibehalten werden. Sie betrug $19 \cdot 10^{-8}$ Ampère.

Durch alle diese Korrektionen sind nunmehr einwandfreie Resultate gewährleistet. Eine der Ångströmschen Zahl etwa anhaftende Ungenauigkeit würde alle Resultate gleichmäßig treffen und so jedenfalls an ihrem Verhältnis nichts ändern. Bei der Sorgfalt, mit der Ångström vorgegangen ist, dürften jedoch auch meine Absolutwerte von dieser Zahl aus nur mit geringen Fehlern behaftet sein.

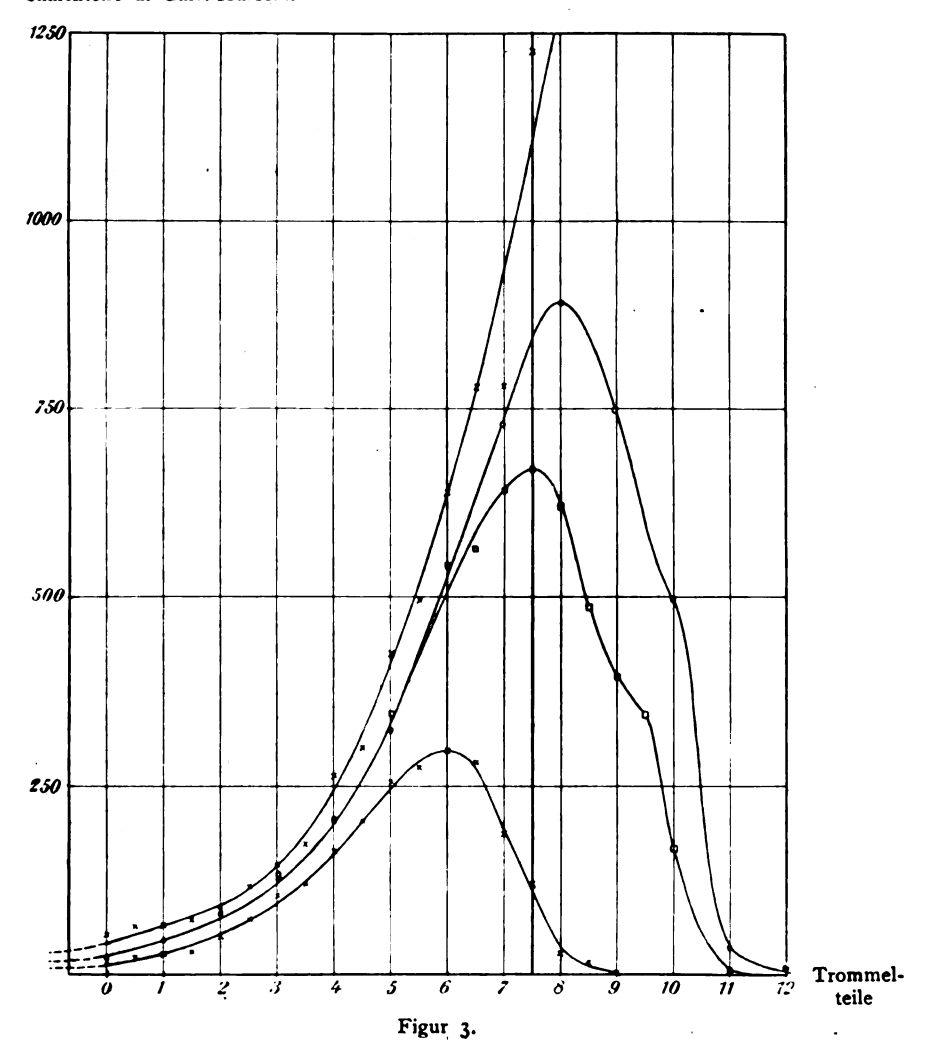
6. Bestimmung der Absorptionskurve von Wärmestrahlenfiltern.

Die Anwendung von Filtern zur Trennung von Licht- und Wärmestrahlung ist nur dann einwandsfrei, wenn die Absorption des Filters für jede Wellenlänge ermittelt wird. Die erste Aufgabe war daher die Ermittlung dieser Absorptionskurve, die mit Hilfe des früher benutzten Spektralapparates und des Bolometers gewonnen wurde. Durch eine Mikrometertrommel wurde die Stellung des



Bolometers im Spektrum fixiert und in jeder Stellung die Strahlung eines Nernststiftes mit und ohne zwischengeschobenes Filter bestimmt. Das Ende des sichtbaren Spektrums wurde dem Beispiele anderer Autoren folgend bei 760 $\mu\mu$ angenommen.

Skalenteile d. Galv.-Ausschl.



Figur 3.

Außer dem Ferroammoniumsulfatfilter von 30 mm Dicke wurden auch Wassertröge von 30 und 50 mm Dicke auf ihre Absorption hin untersucht, deren Kenntnis sich für die Diskussion der Methoden anderer Forscher als notwendig erwies. Die Resultate enthält

Tabelle 2, ihre graphische Darstellung Figur 3. Man sieht, daß das Wasserfilter von 30 mm Dicke etwa gleichviel Wärmestrahlen wie Lichtstrahlen hindurchläßt. Etwas größere Absorption findet in dem 50 mm-Wasserfilter statt, während das Eisensalzfilter nur einen verschwindenden Bruchteil von Wärmestrahlen hindurchläßt. Die schwach grünliche Färbung dieses Filters spricht dafür, daß auch von den gelben und roten Lichtstrahlen ein erheblicher Teil absorbiert wird, was die Absorptionskurve bestätigt. Um bei Ver-

Tabelle 2.

Trommelteile	Energie der Gesamtstrahlung	Energie nach Durchgang durch		
		30 mm Wasser	50 mm Wasser	30 mm Ferroammoniumsulfat
0	55,7	22,3	—	11,2
½	66,9	—	—	22,3
1	66,9	47,4	—	25,1
1½	72,5	—	—	27,9
2	84,6	83,5	—	53,0
2½	117	—	—	72,5
3	145	134	128	106
3½	173	—	—	120
4	262	201	212	162
4½	302	—	—	228
5	424	324	346	257
5½	496	—	—	273
6	640	541	546	295
6½	780	—	561	279
7	782	728	643	184
7½	1230	—	670	117
8	1355	891	620	27,9
8½	1550	—	487	16,7
9	1740	750	396	0
9½	—	—	347	—
10	—	496	167	—
11	—	33,5	5,6	—
12	12½ 3560	11,2	2,8	—
13		6,7	0	—
14	—	3,4	—	—

wendung dieses Filters demnach eine einwandsfreie quantitative Trennung der Lichtstrahlung von der Wärmestrahlung zu erzielen, wurde aus dem Diagramm entnommen, welcher Bruchteil der Lichtstrahlung von dem Filter noch mit absorbiert wird.

Dazu wurde durch Planimetrierung der Flächeninhalt, der von der ohne Filter erhaltenen Kurve und der Trennungslinie bei 760 $\mu\mu$ eingeschlossen wird, ermittelt und durch die ganze von der Absorptionskurve eingeschlossene Fläche dividiert. Dadurch, daß das kleine Flächenstück im Infrarot mit in die Lichtstrahlung einbezogen

wird, wird sein geringer Einfluß auf die Resultate auch noch berücksichtigt. Der Quotient $\frac{\text{Fläche der Lichtstrahlung ohne Filter}}{\text{Fläche der Absorptionskurve}}$ gibt den Zahlenfaktor, mit dem alle bei Anwendung dieses Filters erhaltenen Werte zu multiplizieren sind, um die wirklichen Werte der Lichtstrahlung zu gewinnen. Da es von vornherein nicht sicher war, ob der genannte Zahlenfaktor für die verschiedenen Temperaturen der Glühlampen der gleiche blieb, so wurde die Absorptionskurve für vier Temperaturen des Nernstiftes zwischen 1600 und 2100⁰ etwa ermittelt. Für alle vier Temperaturen ergab sich daraus eine ausreichende Übereinstimmung des Zahlenfaktors. Die Anwendung des Filters erscheint also für alle Lichtquellen gestattet, die hinsichtlich der Lichtstrahlung dem „schwarzen Körper" nahe kommen, was ja die Glühlampen ohne Ausnahme tun.

7. Graphische Darstellung der Resultate — räumliche Strahlungskurven.

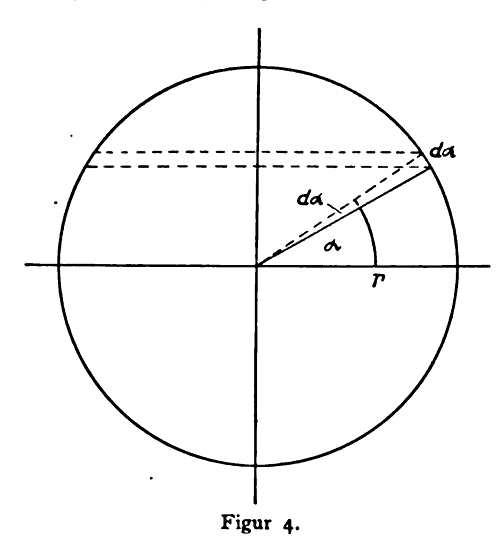
Von jeder Lampe wurden 36 Messungen vor der Photometrierung gemacht und zwar 18 sich auf 180^0 verteilende Messungen der Gesamtstrahlung und nach Einschaltung des Filters die gleiche Zahl Lichtstrahlungsmessungen. Mit diesen wurden nach der Photometrierung 10 weitere Messungen kombiniert. Stellt man diese Messungen als Funktion des Strahlungswinkels graphisch dar, so erhält man die räumliche Verteilung der Gesamtstrahlung bzw. der Lichtstrahlung. Beide wurden nur für eine Halbkugel bestimmt, da die symmetrische Halbkugel im wesentlichen die gleiche Verteilung zeigen muß. Für jede Lampe sind beide Kurven auf ein Blatt gebracht (siehe Figur 6). Links sind die Werte der räumlichen Gesamtstrahlung durch kleine Kreise, rechts die der Lichtstrahlung durch Kreuze bezeichnet. Die Abweichung von einem nach allen Seiten gleichförmig strahlenden Körper und dessen räumlicher Strahlungskurve — einem Kreise — ist so in jedem Falle sofort zu übersehen. Auch sieht man ohne weiteres, nach welcher Seite oder unter welchem Winkel die Lampe das meiste Licht liefert. Man vergleiche die obere und untere Halbkugel daraufhin.

8. Berechnung der mittleren sphärischen Gesamt- und Lichtstrahlung aus den räumlichen Strahlungskurven.

Es handelt sich nun darum, aus den gefundenen räumlichen Strahlungskurven die Werte der mittleren sphärischen Gesamt- bzw.

Lichtstrahlung zu berechnen. Dazu denken wir uns die Lichtquelle durch eine gleichförmig strahlende Kugelfläche ersetzt, deren Gesamtstrahlung bzw. Lichtstrahlung i_m mit der unserer Lichtquelle übereinstimmt.

Man denke sich die Lichtquelle in den Mittelpunkt einer Hohlkugel gestellt, die durch Parallelkreise um die Symmetrieachse in unendlich viele Zonen zerlegt sei. Die Oberfläche einer Zone unter dem Winkel α (Figur 4) ist dann gleich $2 r^2 \pi \cdot \cos \alpha \, d\alpha$. Die unter



Figur 4.

dem Winkel α entwickelte Strahlung sei i_α, für einen Punkt der betrachteten Zone ist sie gleich $\frac{i_\alpha}{r^2}$, für die ganze Zone gleich

$$2 \pi i_\alpha \cos \alpha \, d \alpha$$

und für die ganze Kugel gleich

$$2 \pi \int_0^\pi i_\alpha \cos \alpha \, d \alpha .$$

Andererseits ist i_m die Strahlung der gedachten gleichförmigen strahlenden Kugel für die gleiche Hohlkugel

$$4 \pi r^2 \cdot \frac{i_m}{r^2},$$

beide Werte sind der Annahme entsprechend gleichzusetzen

$$4 \pi i_m = 2 \pi \int_0^\pi i_\alpha \cos \alpha \, d \alpha ,$$

woraus sich der gesuchte Wert der gleichförmigen Strahlung ergibt:

$$i_m = \frac{1}{2}\int_0^\pi i_\alpha \cos \alpha \, d\alpha .$$

Setzt man nun noch

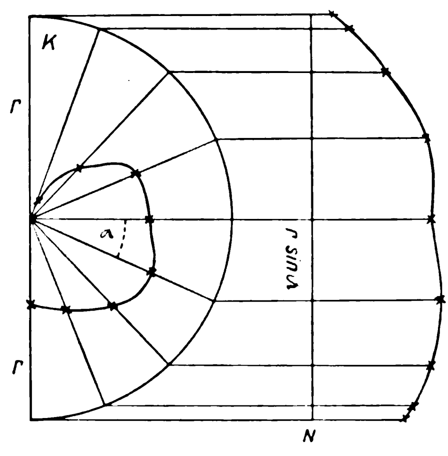
$$\cos \alpha \, d\alpha = \frac{1}{r} d\,(r \sin \alpha),$$

so erhält man

$$i_m = \frac{1}{2\,r}\int_0^\pi i_\alpha \, d\,(r \sin \alpha),$$

den Mittelwert der räumlichen Strahlung.

Dieser Wert ist graphisch aus der Strahlungskurve leicht zu ermitteln (siehe Figur 5). Die Konstruktion gestaltet sich am ein-



Figur 5.

fachsten in der Weise, daß man die Gleitstrahlen, die Repräsentanten der Strahlungswerte in den verschiedenen Richtungen bis zum Schnitt mit dem die Hohlkugel darstellenden Kreise K verlängert. Von diesen Schnittpunkten fällt man nun Lote auf eine Vertikale N von der Länge $2\,r$ und errichtet auf den Fußpunkten Ordinaten von der Höhe der den Gleitstrahlen zugehörigen i_α-Werten. Die sich ergebende Kurve schließt mit $N = 2\,r$ die gesuchte Fläche

$$\int_0^\pi i_\alpha \, d\,(r \sin \alpha)$$

ein, da die Projektionen der durch die Gleitstrahlen auf K abgeschnittenen Stücke auf N nichts anderes als die Werte $(r \sin \alpha)$

sind. Die mittels des Planimeters gemessene Fläche ist also durch die $2r$ darstellende Länge zu dividieren, um den räumlichen Mittelwert der Strahlung zu erhalten.

9. Die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen.

Untersucht wurden folgende Lampen:

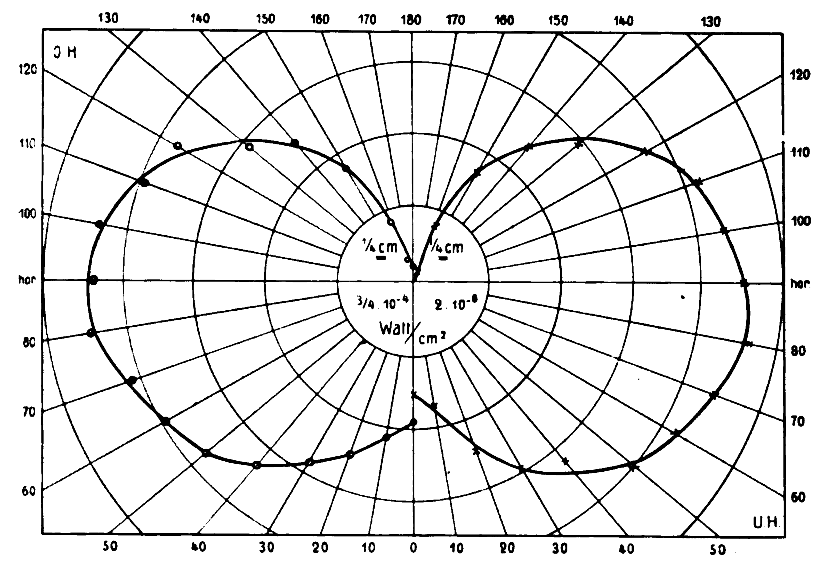
a) Kohlenfadenlampe,
b) Nernstlampe,
c) Tantallampe,
d) Osramlampe,
e) A.-E.-G.-Metallfadenlampe,
f) Bergmann-Metallfadenlampe,
g) „Just"-Wolframlampe,
h) Sirius-Kolloidlampe, z. T. in mehreren Exemplaren.

Von jeder Lampe ist zunächst die Tabelle der Strahlungsmessungen und ihre graphische Darstellung gegeben. Es folgen dann die daraus berechneten Strahlungseigenschaften, ferner technische Angaben usw. — Zu den angegebenen Kerzenstärken ist zu bemerken, daß sie in gewohnter Weise mittels eines Photometers bestimmt wurden. — Den Beschluß bildet eine Zusammenfassung sämtlicher Resultate.

Tabelle 3. 1. Kohlenfadenlampe. 220 V. 32 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$2{,}91 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$6{,}22 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	3,28	6,93
20	3,85	10,3
30	4,34	12,0
40	5,06	13,2
50	5,63	16,5
60	5,95	17,0
70	6,25	18,0
80	6,80	19,2
hor.	6,76	18,7
	Obere Halbkugel.	
hor.	6,76	18,7
100	6,76	17,9
110	6,05	17,2
120	5,68	15,5
130	4,44	12,0
140	3,83	10,1
150	2,79	7,65
160	1,32	3,34
170	0,42	0,72
180	0,37	—



Figur 6. 1. Kohlenfadenlampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 102 Watt. Angegebene Kerzenstärke: 32 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 28,3 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 3,19 Watt.
„ „ „ mittlere „ 3,61 „
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $5{,}03 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 62 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $14{,}9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 2,96 %.
Nutzeffekt: 1,83 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $526 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Der Wattverbrauch pro Kerze ist ein ziemlich beträchtlicher. Aus dem relativen Strahlungsvermögen ist zu ersehen, daß 38 % der aufgewandten Energie durch Wärmeableitung usw. verloren gehen. Schuld daran sind in erster Linie die verhältnismäßig starken Fäden, auf die Glasbirne wird jedoch auch ein gewisser Bruchteil entfallen. Eine Verjüngung der Fäden an der Austrittstelle am Sockel ist wohl angestrebt, aber infolge anderer Nachteile wieder aufgegeben. Der Lichteffekt ist noch nicht einmal 3 %, der Nutzeffekt kaum 2 %. Mehr wie 98 % der aufgewandten Energie gehen also für die Lichtausbeute verloren. Die absolute spezifische Lichtstrahlung der Hefnerlampe ist zu $860 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ ermittelt, der obige kleinere Wert für

die Kohlenfadenlampe spricht für eine höhere Temperatur der letzteren.

Tabelle 4.

2. Kohlenfadenlampe. 220 V. 32 K. matt.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$3,58 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$8,22 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	3,63	9,44
20	3,82	10,1
30	4,18	12,2
40	4,56	14,0
50	5,21	15,8
60	6,04	17,0
70	6,35	18,2
80	6,54	19,2
hor.	6,68	18,5
	Obere Halbkugel.	
hor.	6,68	18,5
100	6,58	17,6
110	6,34	16,7
120	5,83	14,8
130	5,13	12,8
140	4,18	10,6
150	3,25	8,50
160	2,39	6,08
170	1,61	3,04
180	1,07	1,22

Figur 7. 2. Kohlenfadenlampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 112 Watt. Angegebene Kerzenstärke: 32 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 28 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 3,5 Watt.

" " " mittlere " 4,0 "

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $5{,}50 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 61,7 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $15{,}0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 2,73 %.

Nutzeffekt: 1,68 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $536 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Im wesentlichen liegen hier dieselben Verhältnisse vor, wie bei der hellen Kohlenfadenlampe. Licht- und Nutzeffekt sind kleiner, der Wattverbrauch größer. Beides spricht dafür, daß die Lampe nicht sehr stark belastet ist.

Tabelle 5.

1. Nernstlampe, kleines Modell, vertikaler Brenner. 220 V. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$1{,}32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$2{,}66 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	1,29	2,95
20	1,39	3,54
30	1,69	5,32
40	2,10	9,15
50	2,49	10,1
60	2,80	10,7
70	2,94	12,4
80	3,04	12,4
hor.	3,04	12,4
Obere Halbkugel.		
hor.	3,04	12,4
100	3,16	13,6
110	3,09	13,3
120	2,39	10,3
130	2,13	4,72
140	1,40	2,36
150	0,86	1,77
160	0,86	1,18
170	0,68	0,30
180	0,67	—

Strahlungseigenschaften.

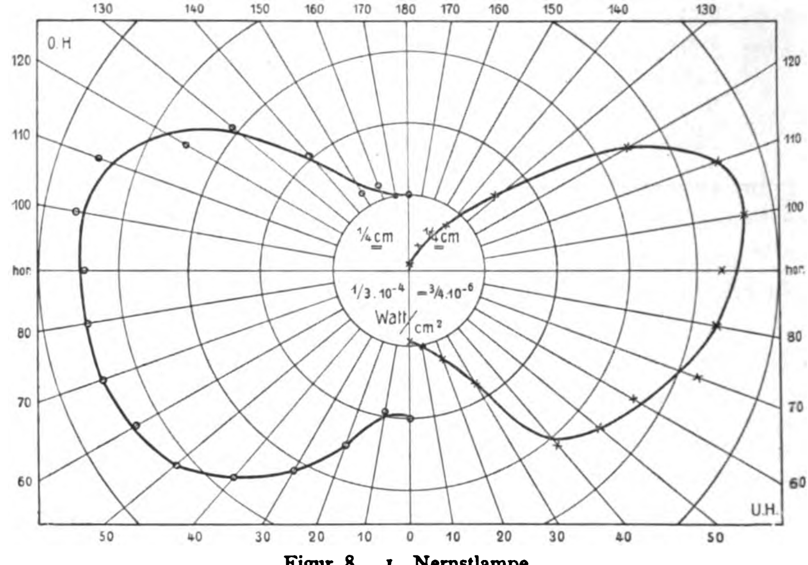
Wattverbrauch: 57,7 Watt. Angegebene Kerzenzahl: ?.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 23,9 HK.

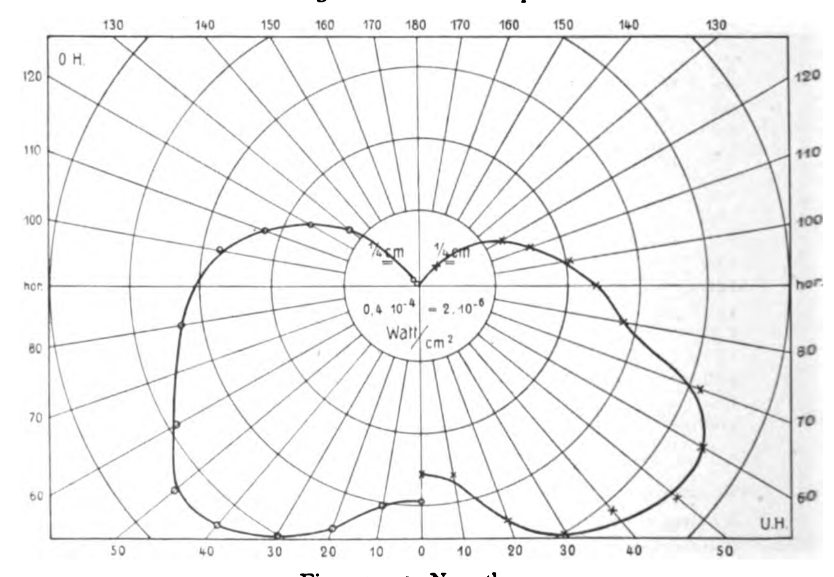
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze ?.

" " " mittlere " 2,41 Watt.

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}42 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: $52{,}6 \cdot 10^{-2}\ \%$.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $8{,}13 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: $3{,}36\ \%$.
Nutzeffekt: $1{,}77\ \%$.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $340 \cdot 10^{-9}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.



Figur 8. 1. Nernstlampe.



Figur 9. 2. Nernstlampe.

Das ältere Modell der Nernstlampe zeigt zunächst auf den ersten Blick ein erheblich verkleinertes relatives Strahlungsvermögen. Die großen Brennerdimensionen, starke Zuleitungen und das fehlende Vakuum dürften an dem starken Energieverlust von 47,4 % durch Wärmeableitung usw., schuld sein. Der Nutzeffekt ist daher kaum gegen die Kohlenfadenlampe vergrößert. Der größere Lichteffekt und die kleine absolute spezifische Lichtstrahlung beweisen aber die bedeutend höhere Temperatur.

Tabelle 6.

2. Nernstlampe, kleines Modell, gebogener Brenner. 220 V. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$2,38 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$10,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	2,47	10,9
20	2,92	14,4
30	3,26	16,2
40	3,50	16,5
50	3,56	18,7
60	3,10	18,3
70	2,89	16,9
80	2,71	11,6
hor.	2,31	9,9
	Obere Halbkugel.	
hor.	2,31	9,9
100	2,24	8,53
110	1,83	6,53
120	1,41	5,24
130	0,96	4,20
140	0,07	1,69
150	0,05	—
160	—	—
170	—	—
180	—	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 58,8 Watt. Angegebene Kerzenzahl: ?.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 31,8 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze ?.

„ „ „ mittlerere „ 1,85 Watt.

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2,19 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 46,8 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $10,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 4,68 %.

Nutzeffekt: 2,19 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $328 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die gänzlich andere Anordnung des Brenners auf dem Sockel hat eine völlig veränderte Strahlungsverteilung im Raume zur Folge. Da der Brenner sich noch näher dem Sockel befindet, so ist die Wärmeableitung noch größer. Trotz allem haben die Konstrukteure es durch Steigerung der Temperatur verstanden, den Lichteffekt auf ca. $4\,{}^1/_2\,{}^0/_0$ zu erhöhen und den Nutzeffekt bereits größer wie $2\,{}^0/_0$ zu machen. Die absolute spezifische Lichtstrahlung ist kaum verändert. Wenn es gelänge, die übergroßen Verluste durch Wärmeableitung auf den Betrag der Metallfadenlampen herabzudrücken, so würde die Nernstlampe den neuesten Lampen wieder ebenbürtig werden.

Tabelle 7.

3. Nernstlampe, kleines Modell, gebogener Brenner. 220 V. matt.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$2{,}59 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$13{,}5 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	2,73	16,0
20	2,85	17,2
30	3,01	22,2
40	3,05	21,8
50	3,01	22,1
60	2,92	19,8
70	2,90	17,7
80	2,78	16,2
hor.	2,61	9,85
	Obere Halbkugel.	
hor.	2,61	9,85
100	2,37	9,35
110	2,08	6,40
120	1,84	5,90
130	1,49	4,18
140	0,95	1,98
150	0,68	0,74
160	—	—
170	—	—
180	—	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 58,8 Watt. Angegebene Kerzenzahl: ?

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 33,7 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze ?

" " " mittlere " 1,75 Watt.

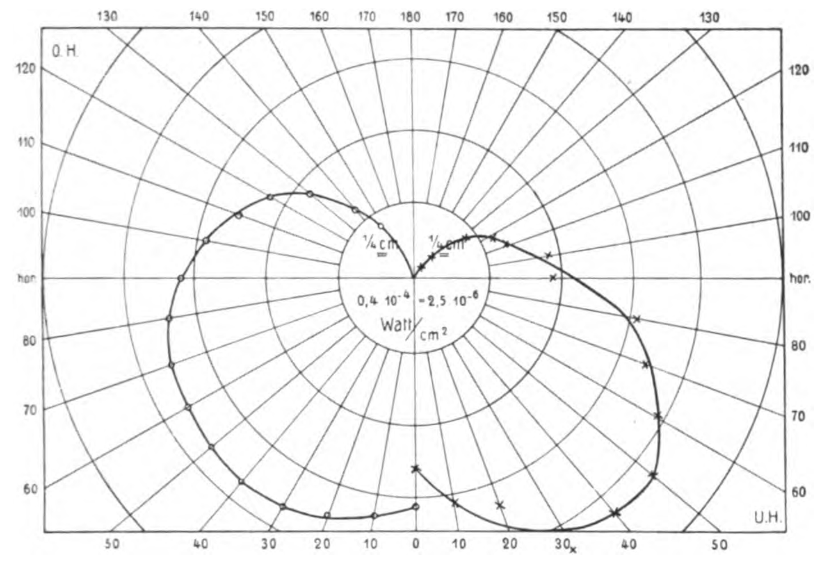
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}26 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: $48{,}3\,{}^0/_0$.

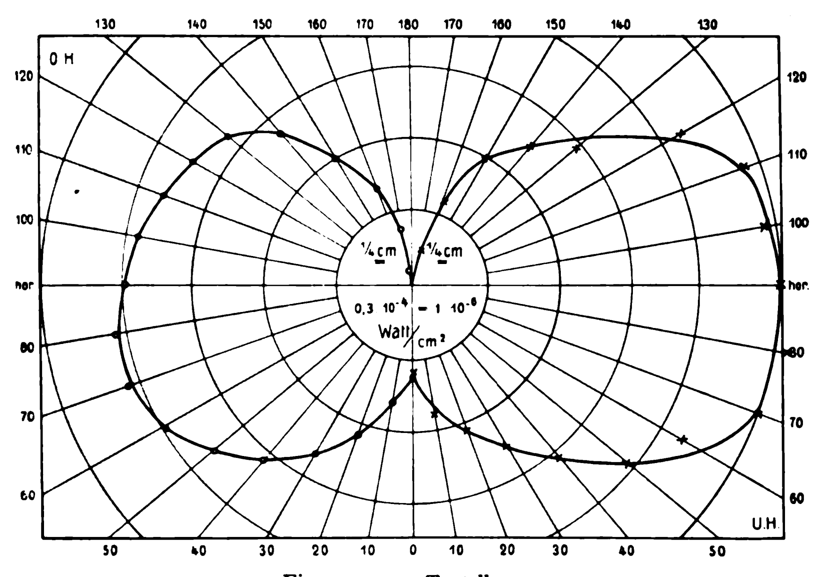
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $11{,}9 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 5,26 %.
Nutzeffekt: 2,54 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $353 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Im wesentlichen dieselbe Charakteristik wie die gleiche Lampe mit heller Glocke. Nutz- und Lichteffekt sind noch etwas höher.



Figur 10. 3. Nernstlampe.



Figur 11. 1. Tantallampe.

Tabelle 8.

1. Tantallampe. 65 V. 25 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$0{,}77 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$2{,}39 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,98	3,59
20	1,29	4,38
30	1,61	5,18
40	1,89	6,36
50	2,15	7,95
60	2,44	8,75
70	2,57	10,38
80	2,59	10,78
hor.	2,45	10,35
Obere Halbkugel.		
hor.	2,45	10,35
100	2,38	9,95
110	2,23	9,95
120	2,03	8,75
130	1,68	5,97
140	1,22	5,18
150	0,85	3,98
160	0,41	2,39
170	0,11	0,80
180	—	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 37,0 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 17,4 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,48 Watt.
„ „ „ mittlere „ 2,13 „
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}0 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 68 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $7{,}84 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 3,92 %.
Nutzeffekt: 2,66 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $450 \cdot 10^{-9}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die Tantallampe ist der erste Repräsentant der Metallfadenlampen. Die höhere Temperatur bedingt einen bedeutend größeren Licht- und Nutzeffekt im Vergleich zur Kohlenfadenlampe. Der Wattverbrauch ist um 50 % vermindert, das relative Strahlungsvermögen infolge des geringen Querschnitts der Drähte etwas vergrößert. Das Lichtäquivalent liegt zwischen dem der Nernstlampe und dem der Kohlenfadenlampe.

Tabelle 9.

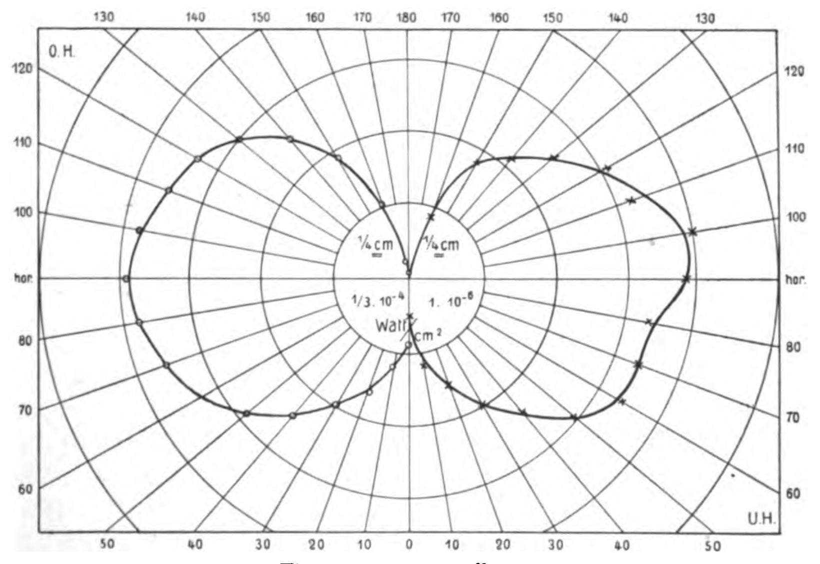
2. Tantallampe. 110 V. 25 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0{,}56 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$1{,}50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,79	3,80
20	1,08	4,57
30	1,29	6,10
40	1,69	7,24
50	1,95	9,00
60	2,25	10,30
70	2,44	10,26
80	2,61	10,66
hor.	2,65	12,20

Obere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
hor.	2,65	12,20
100	2,62	12,58
110	2,44	9,92
120	2,29	9,52
130	2,05	8,00
140	1,75	6,57
150	1,29	5,70
160	0,72	2,66
170	0,15	—
180	0,09	—



Figur 12. 2. Tantallampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 39,6 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 20,7 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,58 Watt

„ „ „ mittlere „ 1,91 „

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}08 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 66,0 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $9{,}18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 4,42 %.

Nutzeffekt: 2,90 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $444 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

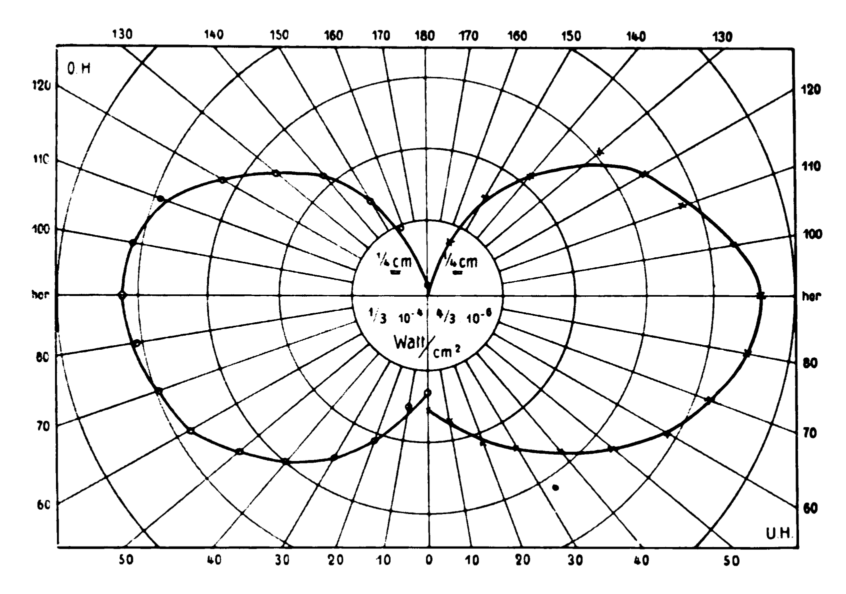
Es interessierte die Frage, wie die Lampen höherer Spannung sich von der erstgenannten Lampe für 65 V. unterschieden. Wir finden einen geringeren Wattverbrauch, noch höheren Nutz- und Lichteffekt, was darauf schließen läßt, daß die Lampe höher beansprucht wird, trotzdem sie mit normaler Spannung brennt. Das verkleinerte relative Strahlungsvermögen ist der größeren Anzahl von Befestigungsdrähten für den Faden zuzuschreiben. Durch dieselben wird die Wärmeableitung vergrößert.

Tabelle 10.

3. Tantallampe. 220 V. 25 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$0{,}89 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$4{,}40 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	1,01	4,75
20	1,40	5,88
30	1,75	6,60
40	2,01	7,70
50	2,28	9,20
60	2,54	10,27
70	2,69	11,40
80	2,81	12,45
hor.	2,90	12,84
Obere Halbkugel.		
hor.	2,90	12,84
100	2,81	11,95
110	2,65	10,28
120	2,17	9,55
130	1,78	8,45
140	1,49	6,60
150	0,91	4,40
160	0,26	2,21
170	—	—
180	—	—



Figur 13. 3. Tantallampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 41,8 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 21 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,67 Watt.

„ „ „ mittlere „ 1,99 „

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}19 \cdot 19^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 65,8 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $9{,}3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 4,25 %.

Nutzeffekt: 2,79 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $443 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Im wesentlichen die gleichen Resultate wie bei der Lampe von 110 V. Das relative Strahlungsvermögen ist abermals verkleinert, da die Zahl der Befestigungsdrähte der größeren Fadenlänge entsprechend wiederum vergrößert ist. Die absolute spezifische Lichtstrahlung ist dieselbe geblieben.

Tabelle 11.

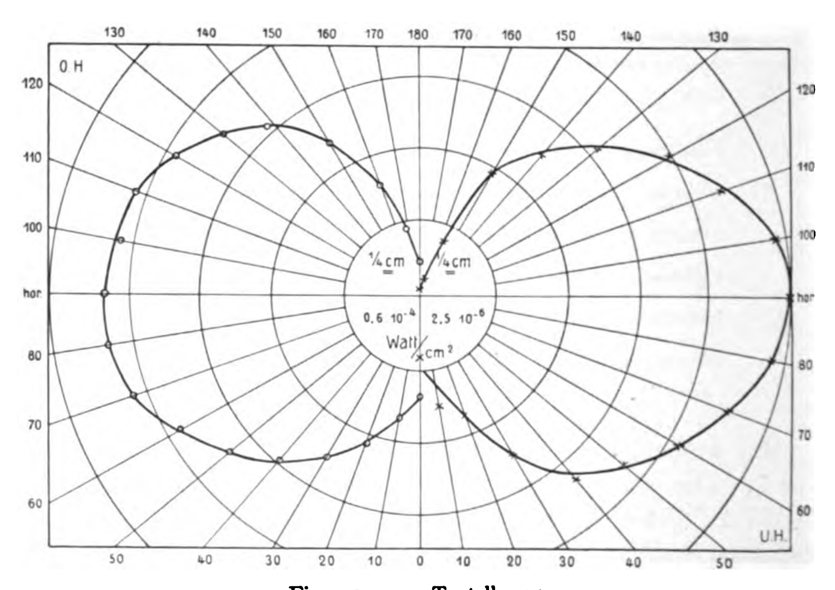
4. Tantallampe. 220 V. 50 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$1{,}77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$4{,}13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	2,02	7,68
20	2,67	8,85
30	3,13	13,3
40	3,61	16,8
50	4,18	18,6
60	4,60	21,3
70	5,12	23,6
80	5,38	25,1
hor.	5,38	25,7

Obere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
hor.	5,38	25,7
100	5,23	25,4
110	5,13	22,4
120	4,75	20,3
130	4,23	16,2
140	3,84	12,7
150	2,95	8,26
160	2,03	3,54
170	1,06	0,89
180	0,58	0,30



Figur 14. 4. Tantallampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 86,2 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 50 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 46,1 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,72 Watt.
" " " mittlere " 1,87 "
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $4{,}21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 61,3 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $19{,}1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 4.53 %.
Nutzeffekt: 2,79 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $414 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

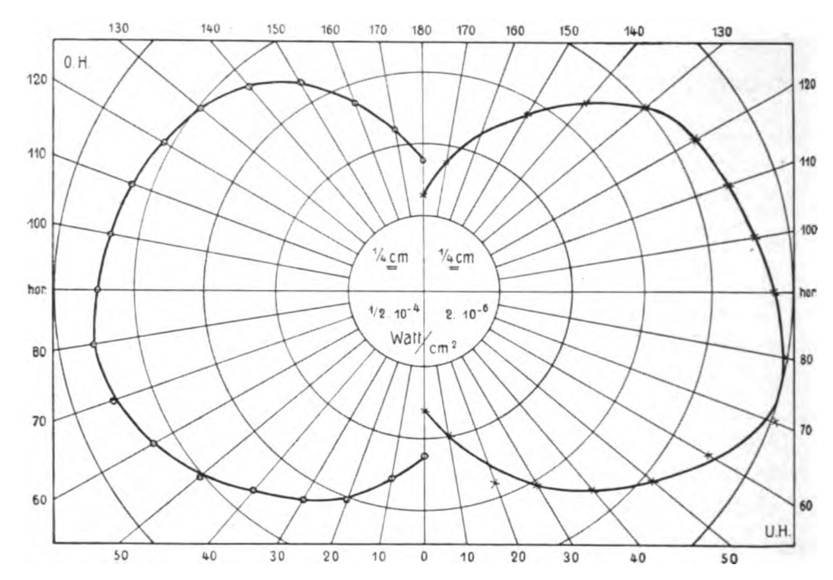
Der Draht der Lampe ist zur Erzielung der Kerzenzahl entsprechend dicker, die Wärmeableitung daher abermals vergrößert. Der dickere Draht verträgt eine größere Belastung, daher der etwas vergrößerte Licht- und Nutzeffekt. Auch die kleinere absolute spezifische Lichtstrahlung spricht für eine stärkere Belastung und höhere Temperatur.

Tabelle 12.

5. Tantallampe, Kugelform. 220 V. 50 K. matt.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$2{,}35 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$6{,}30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	2,66	8,12
20	3,05	11,2
30	3,42	12,6
40	3,72	14,7
50	4,10	17,0
60	4,33	18,3
70	4,66	21,0
80	4,68	20,8
hor.	4,55	19,8
Obere Halbkugel.		
hor.	4,55	19,8
100	4,46	19,0
110	4,36	17,8
120	4,20	17,8
130	4,12	16,5
140	3,84	14,5
150	3,40	11,7
160	2,80	9,65
170	2,33	7,60
180	1,92	5,30



Figur 15. 5. Tantallampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 82 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 50 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 37 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,64 Watt.
" " " mittlere " 2,22 "
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $4{,}12 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 63 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $17{,}1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 4,15 %.
Nutzeffekt: 2,62 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $462 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die Lampe zeigt Durchschnittswerte aus den Werten der bisher diskutierten Tantallampen.

Allgemein läßt sich noch sagen, daß die Tantallampe durch weniger starke Haltedrähte, die sehr viel Energie abführen, wesentlich verbessert werden könnte.

(Fortsetzung folgt in Heft 11.)

Zwei Demonstrationsversuche für die Lehre von den Strahlungsgleichgewichten.

Von

R. Luther.

Mit 1 Figur.

Bekannt sind die mannigfachen Anordnungen zur Demonstration in der Vorlesung des verschiedenen Strahlungs- resp. Absorptionsvermögens schwarzer und spiegelnder Flächen. Man läßt hierbei in mannigfacher Variation spiegelnde und schwarze Flächen sich anstrahlen und konstatiert die auftretende Temperaturdifferenz.

Eine kleine, meines Wissens bisher nicht beschriebene Variante dieses allbekannten Demonstrationsversuchs ist geeignet, mehr als bisher üblich, zu zeigen und eine wichtige Grundlage der Strahlungslehre in einfacher Weise zu beweisen: daß die Natur der Oberfläche nur Einfluß auf die Geschwindigkeit der Einstellung des vollkommenen Strahlungsgleichgewichtes hat, nicht aber auf dieses selbst.

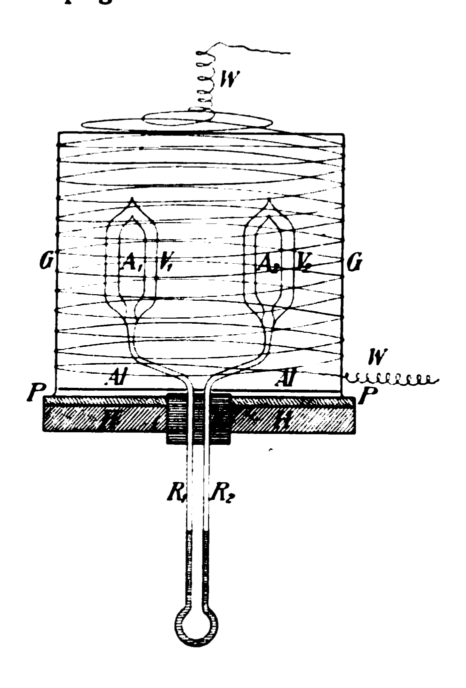
Ich beschreibe im folgenden den Apparat, wie ich ihn seit mehreren Jahren im Kolleg über Photochemie benutze.

A ist das übliche Differentialluftthermometer, dessen eine Kugel berußt, dessen andere Kugel von innen versilbert ist. Zum besseren Schutz gegen Wärmeleitung sind beide Kugeln je mit einem Vakuummantel V_1, V_2 umgeben. Die Röhren R_1, R_2 sind nah aneinander nach unten geführt,[1]) um in einem Kork *K* befestigt werden zu können, der seinerseits in einer Holzscheibe *H* sitzt. Diese Holzscheibe ist oben mit einer Schicht Asbestpappe *P* und einer Aluminiumscheibe *Al* bedeckt. Auf die Holzscheibe kann ein innen geschwärztes, oben geschlossenes Blechgefäß *G* gestülpt werden, welches durch einen aufgewickelten besponnenen Widerstandsdraht *W* auf etwa 100° geheizt werden kann.

Vor Ausführung des Versuchs ist das Blechgefäß längere Zeit von der Holzscheibe abgenommen, so daß die beiden Gefäße des Differentialthermometers eine (nahezu) gleiche Zimmertemperatur haben. Jetzt wird der Widerstandsdraht mit Strom beschickt und das Gefäß nach einiger Zeit (ohne den Strom zu unterbrechen) über

[1]) Dieses Differentialthermometer mit Vakuummänteln wurde nach meinen Angaben vom Glasbläser Götze in Leipzig hergestellt.

die beiden Thermometerkugeln auf die Holzscheibe gestülpt. Sofort schlägt die Indexflüssigkeit aus, eine höhere Temperatur des Inhalts der berußten Kugel anzeigend. Setzt man aber den Versuch, ohne den Strom zu unterbrechen fort, so erwärmt sich allmählich auch die spiegelnde Kugel, und schließlich — beim Strahlungsgleichgewicht verschwindet die Temperaturdifferenz. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt um so langsamer, je mehr die versilberte Kugel „vollkommen spiegelnd“ ist. Man kann hieran die gedank-



liche Extrapolation zu den „vollkommenen spiegelnden“ Flächen knüpfen, deren Träger vom Strahlungs- und Temperaturaustausch mit der Umgebung isoliert sind. Man kann hieran Erörterungen über den „Geschwindigkeits“-Charakter des Absorptions-, Reflexions-, Transmissions- und Emissionsvermögens anschließen, und den „katalytischen“ Charakter der schwarzen Oberflächen besprechen, die die Entropiezunahme jeglicher instabilen Strahlung nur beschleunigen, nicht aber das Gleichgewicht verschieben.

Nimmt man das Blechgefäß wieder ab, oder öffnet man den Strom, so kühlt sich das berußte Gefäß jetzt rascher ab als das versilberte, und die Flüssigkeit schlägt wieder aus. Der Endzustand ist aber wieder durch Temperaturgleichheit gekennzeichnet.

Im Anschluß daran sei noch ein anderer Vorlesungsversuch beschrieben, der dasselbe auf anderem Wege zeigt und der vielleicht in dieser Form noch nicht bekannt ist. In einen kleinen elektrischen Tiegelglühofen legt man einige Stücke Porzellan, Schamotte, einen Knäuel Platindraht, einige Stücke Quarzglas (ohne Berührung mit den Ofenrändern). Der Ofen wird oben mit einem Deckel verschlossen, der eine kleine Beobachtungsöffnung hat. Der Strom wird jetzt angestellt und das Innere des Ofens beobachtet. Wenn die Wände ins Glühen geraten, kann man die einzelnen Körper bequem erkennen, auch die Wände und vor allem die einspringenden Ecken des Ofens. Dies ist aber nur solange der Fall, als Temperaturdifferenzen im Innern vorhanden sind; wenn im Laufe des Versuchs diese Differenzen sich (praktisch) ausgeglichen haben, so kann man fast nichts mehr im Innern des Ofens unterscheiden, auch die Ofenwände selbst vermag man nicht zu lokalisieren. Das Auge erhält in jeder Lage von jedem Einheitsraumwinkel die gleiche Menge gleich zusammengesetzter Strahlung (emittiert + durchgelassen + reflektiert). Beim Abstellen des Stroms tritt parallel mit Temperaturdifferenzen wieder Unterscheidbarkeit ein.

Dresden, Wiss. photogr. Instit. der Techn. Hochsch. März 1910.

(Eingegangen am 24. März 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

G. Kümmell. Photochemie. 102 S. mit 23 Abbild. im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. („Aus Natur und Geisteswelt", Bd. 227.) M. 1.—.

Die vorliegende Schrift ist in mehrfacher Hinsicht ein erfreuliches Dokument für die beginnende Beachtung eines bisher lange vernachlässigten Forschungs- und Unterrichtsgebietes: sie ist aus Vorlesungen über Photochemie entstanden, die früher in den Kollegverzeichnissen unserer Universitäten und Hochschulen zu den allergrößten Raritäten gehörten, jetzt aber immer mehr Berücksichtigung und Würdigung erfahren; sie wendet sich ferner an einen weiten Leserkreis und darf in der Tat auf einen solchen rechnen, da photochemische Grundgesetze und Methoden dank der Forschung der letzten Jahre bereits für Wissenschaft und Technik von größter Bedeutung geworden sind und eine Lösung wichtiger Probleme erhoffen lassen. Nach einer gründlichen Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Photochemie erörtert

der Verf. die chemische Wirksamkeit des Lichtes im allgemeinen, wobei die Begriffe und Gesetze der physikalischen Chemie, soweit sie auf diesem Gebiet in Frage kommen, leichtfaßlich erläutert werden. Der dritte Abschnitt behandelt die wichtigsten photochemischen Reaktionen, die sachgemäß in umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge geschieden werden; die grundlegende Bedeutung der Pflanzenassimilation und die Wichtigkeit der Silbersalzzerlegung werden eingehend besprochen; der speziellen Anwendung des letztgenannten Vorganges in der Photographie sind zwei besondere Kapitel gewidmet. Außer der Entstehung chemischer Energie aus strahlender wird auch dem umgekehrten Prozeß, der Chemilumineszenz, ausreichende Beachtung geschenkt. Die Darstellungen des Verf. sind allenthalben klar und interessant und werden hoffentlich dazu beitragen, dem Stiefkind der physikalischen Chemie neue Freunde zu erwerben. K. Schaum.

Hans Cornelius. Elementargesetze der bildenden Kunst. Grundlagen einer praktischen Ästhetik. 197 S. mit 240 Abb. und 13 Tafeln. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. M. 7.—.

Der Verf. beabsichtigt durch seine, aus Vorlesungen und Vorträgen entstandenen Ausführungen „in weiteren Kreisen Klarheit darüber zu verschaffen, was die Kultur des Auges fordert". Wenn auch das Buch sich in erster Linie an Künstler, Kunsthandwerker und Kunstindustrielle wendet, so wird es doch sowohl den Liebhaberphotographen wie besonders den für wissenschaftliche Zwecke Photographierenden helfen, ein ausreichendes Verständnis für die Bedürfnisse des Auges zu erwerben; daß ein solches auch bei vielen wissenschaftlichen Aufnahmen, z. B. bei allen Naturkunden recht erwünscht ist, beweisen die zahlreichen unschön wirkenden Abbildungen in Fachzeitschriften. Wenn man bei einfachen schematischen Zeichnungen die Ästhetik berücksichtigt, um wieviel mehr sollte man es bei photographischen Aufnahmen tun! (Vom gleichen Gesichtspunkt aus wäre in einer Neuauflage ein Ersatz der durch die stürzenden Linien unschön wirkenden Abbildung Nr. 46 erwünscht, die nicht zu den übrigen, ausgezeichneten Reproduktionen paßt.) Von dem sehr richtigen Gedanken ausgehend, daß die theoretische Auseinandersetzung allein das rechte Verständnis nicht zu wecken vermag, führt der Verf. die praktische Anwendung der Theorie in Beispiel und Gegenbeispiel vor; die gewählten Belege werden bei Vorlesungen über die photographische Aufnahme hervorragende Dienste zu leisten imstande sein. Daß im übrigen die Lektüre des schönen, geistvollen Werkes und die Vertiefung in die vortrefflichen Abbildungen überhaupt einen hohen Genuß gewährt, möchte ich nicht unbetont lassen, wenn es auch nicht in den Rahmen meiner Referentenaufgabe gehört. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 11.

Die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen.

Von

Gotthelf Leimbach.

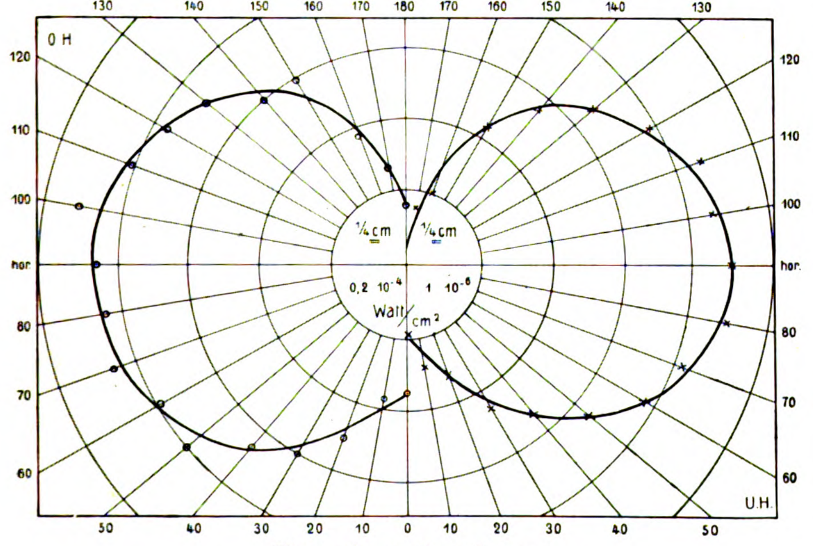
Mit 22 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 10.)

Tabelle 13. 1. Osramlampe. 65 V. 25 K. hell.

Untere Halbkugel. Obere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung	Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0,72 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm²	$1,77 \cdot 10^{-6}$ Watt/cm²	hor.	$1,77 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm²	$9,45 \cdot 10^{-6}$ Watt/cm²
10	0,74	2,95	100	1,93	8,86
20	1,03	3,25	110	1,66	9,15
30	1,21	4,73	120	1,59	7,98
40	1,34	5,62	130	1,50	6,80
50	1,65	6,80	140	1,22	5,90
60	1,61	7,98	150	1,19	4,43
70	1,75	8,57	160	0,78	2,07
80	1,74	9,45	170	0,54	1,48
hor.	1,77	9,45	180	0,32	—



Figur 16. 1. Osramlampe.

Strahlungseigenschaften:

Wattverbrauch: 24,0 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke 18,4 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 0,96 Watt.
" " " mittlere " 1,30 "
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1,54 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 80,7 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $7,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 4,74 %.
Nutzeffekt: 3,82 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $397 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Der Wattverbrauch ist sehr klein. Da die wärmeableitenden Fadenhalter bei den niedervoltigen Lampen nicht zahlreich sind, so zeigt sich ein großes relatives Strahlungsvermögen und hoher Nutzeffekt. Der niedrige Wert der absoluten spezifischen Lichtstrahlung deutet auf eine höhere Temperatur wie z. B. bei den Tantallampen hin. Der hohe Wert des Lichteffektes ist wahrscheinlich auch noch auf selektive Strahlung zurückzuführen.[4])

Tabelle 14.
2. Osramlampe. 110 V. 25 K. hell.
Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0,82 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$2,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,92	2,36
20	1,03	2,66
30	1,29	5,90
40	1,49	7,08
50	1,62	7,68
60	1,75	7,68
70	1,78	8,57
80	1,78	8,57
hor.	1,85	9,45
	Obere Halbkugel.	
hor.	1,85	9,45
100	1,75	8,85
110	1,76	8,57
120	1,75	8,27
130	1,64	7,38
140	1.49	6,20
150	1,16	3,54
160	0,92	2,36
170	0,63	1,77
180	0,50	0,59

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 26,9 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 18,3 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,07 Watt.

„ „ „ mittlere „ 1,47 „.

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1{,}61 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 75,5 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $7{,}4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 4,60 %.

Nutzeffekt: 3,46 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $405 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die vermehrte Zahl der Wärmeableitungsstellen drückt alle Werte gleichmäßig herunter, was bei der 220 V.-Lampe noch deutlicher wird.

Tabelle 15.

3. Osramlampe. 220 V. 25 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0{,}92 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$1{,}77 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,98	2,36
20	1,15	3,24
30	1,44	5,31
40	1,63	6,20
50	1,96	8,85
60	2,12	9,45
70	2,23	11,20
80	2,30	11,80
hor.	2,24	11,80
	Obere Halbkugel.	
hor.	2,24	11,80
100	2,24	11,62
110	2,15	10,80
120	1,94	9,00
130	1,84	7,08
140	1,61	5,90
150	1,12	4,13
160	0,78	1,77
170	0,64	—
180	0,37	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 33,9 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 19,2 HK.

Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,35 Watt.

„ „ „ mittlere „ 1,76 „

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1{,}90 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

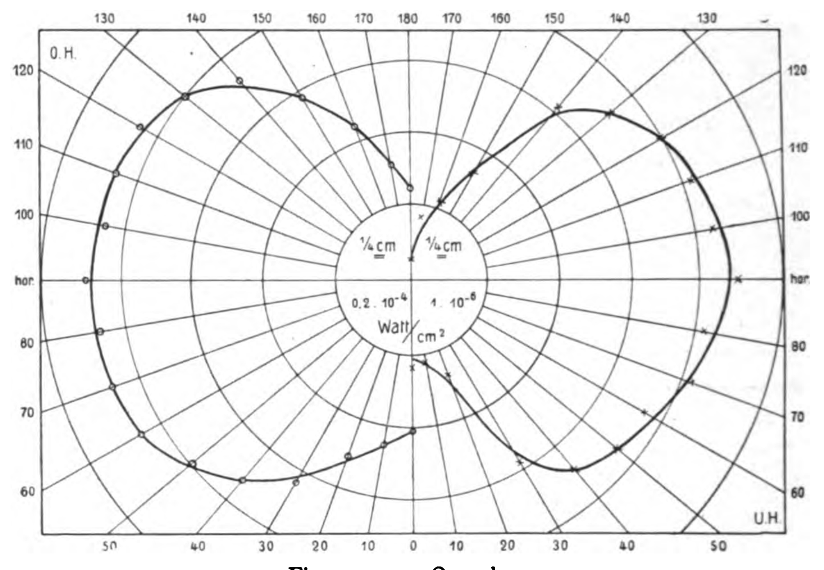
Relatives Strahlungsvermögen: 70,6 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $8,67 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

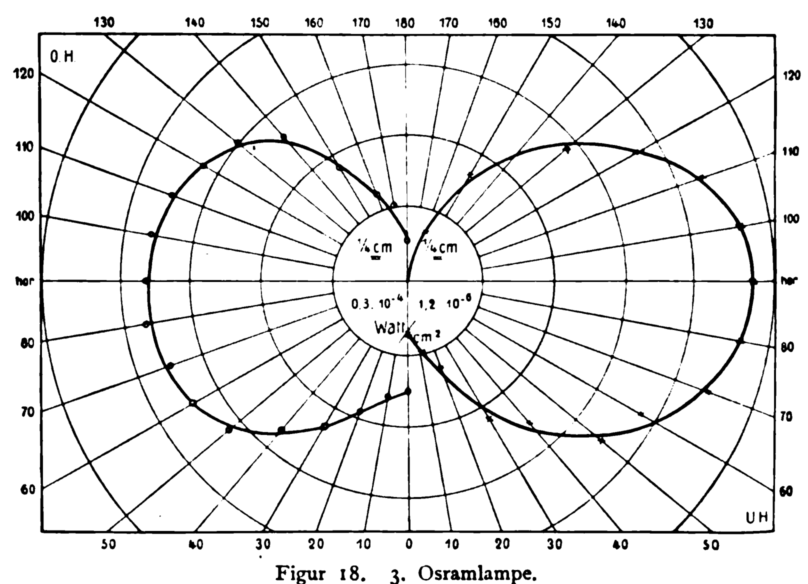
Lichteffekt: 4,56 %.

Nutzeffekt: 3,22 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $451 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.



Figur 17. 2. Osramlampe.



Figur 18. 3. Osramlampe.

Die Zahl der Haltedrähte ist wesentlich vergrößert; ein höherer Wattverbrauch ist die Folge, ebenso die Abnahme des Strahlungsvermögens, des Licht- und des Nutzeffektes. Die absolute spezifische Lichtstrahlung erreicht den Durchschnittswert der Metallfadenlampen.

Tabelle 16.
A.-E.-G.-Metallfadenlampe. 228 V. 25 K. hell.
Untere Halbkugel.

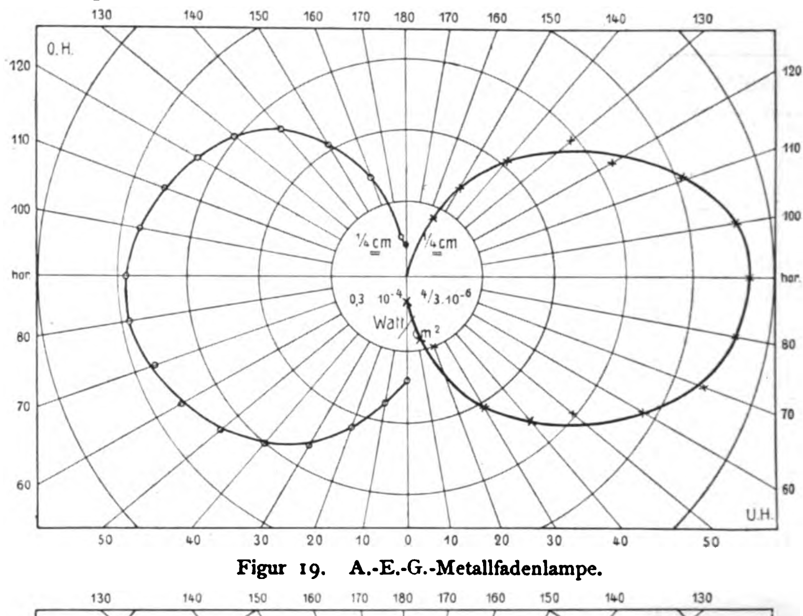
Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$0{,}88 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$1{,}21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	1,03	2,02
20	1,32	2,82
30	1,62	5,62
40	1,81	7,24
50	2,00	8,04
60	2,19	10,5
70	2,27	12,0
80	2,41	12,5
hor.	2,41	12,9
	Obere Halbkugel.	
hor.	2,41	12,9
100	2,30	12,8
110	2,22	11,3
120	2,03	8,05
130	1,86	8,03
140	1,64	5,63
150	1,29	4,01
160	0,89	2,40
170	0,36	—
180	0,28	—

Strahlungseigenschaften.

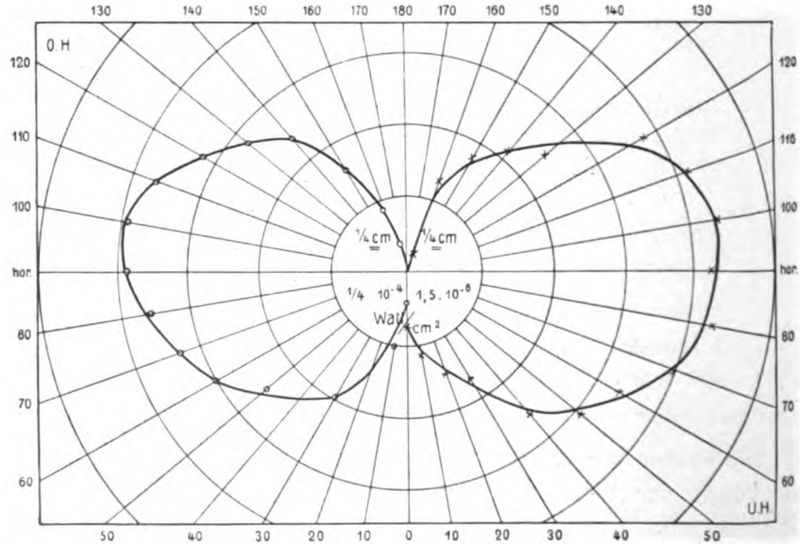
Wattverbrauch: 31 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 25 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 18,2 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,24 Watt.
" " " mittlere " 1,70 "
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1{,}99 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 80,5 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $8{,}78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 4,41 %.
Nutzeffekt: 3,55 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $482 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die später wie die Tantallampe im Handel erschienene Metallfadenlampe der A.-E.-G. weist einen noch geringeren Wattverbrauch wie diese auf. Licht- und Nutzeffekt sind hoch, besonders letzterer. Veranlaßt wird der große Nutzeffekt durch den hohen Wert des

relativen Strahlungsvermögens, das durch eine besonders geringe Wärmeableitung bewirkt ist. Es ist zu vermuten, daß diese durch die sinnreiche Konstruktion der Haltedrähte veranlaßt wird, die neben sehr kleiner Masse auch noch geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Der Lampe ist daher auch nach längerem Brennen kaum eine Erwärmung anzumerken.



Figur 19. A.-E.-G.-Metallfadenlampe.



Figur 20. Bergmann-Metallfadenlampe.

Tabelle 17.
Bergmann-Metallfadenlampe. 220 V. 32 K. hell.
Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0^0	$0{,}28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$2{,}19 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,66	3,28
20	—	4,37
30	1,35	5,20
40	—	8,00
50	1,78	9,48
60	2,05	10,20
70	2,28	12,40
80	2,47	13,44
hor.	2,66	13,20
Obere Halbkugel.		
hor.	2,66	13,20
100	2,71	13,44
110	2,55	12,76
120	2,15	11,66
130	1,94	7,65
140	1,64	6,56
150	1,08	5,46
160	0,58	4,01
170	0,21	0,73
180	—	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 36,5 Watt. Angegebene Kerzenzahl: 32 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 21,1 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,14 Watt.
„ „ „ mittlere „ 1,73 „
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1{,}99 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 68,5 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $10{,}0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 5,03 %.
Nutzeffekt: 3,44 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $473 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Die Lampe zeigt günstige Werte für Licht- und Nutzeffekt, geringen Wattverbrauch, aber nicht sehr hohes relatives Strahlungsvermögen. Die absolute spezifische Lichtstrahlung hält sich in Höhe der übrigen Metallfadenlampen.

Leider hängen sich bei dieser Lampe die Fäden in horizontaler Stellung z. B. leicht durch, so daß ein Kurzschluß einzelner Fäden leicht eintritt. Als dies während einer Messungsreihe an einer Lampe

passierte, wobei plötzlich fast blau gefärbtes Licht auftrat, machte ich an der mit erheblicher Überspannung brennenden Lampe die gewohnten Messungen, die zu folgenden Resultaten führten: Lichteffekt: 9,8 %, Nutzeffekt: 5,0 %. Leider hält ein Lampenfaden eine solche Belastung nur kurze Zeit aus.

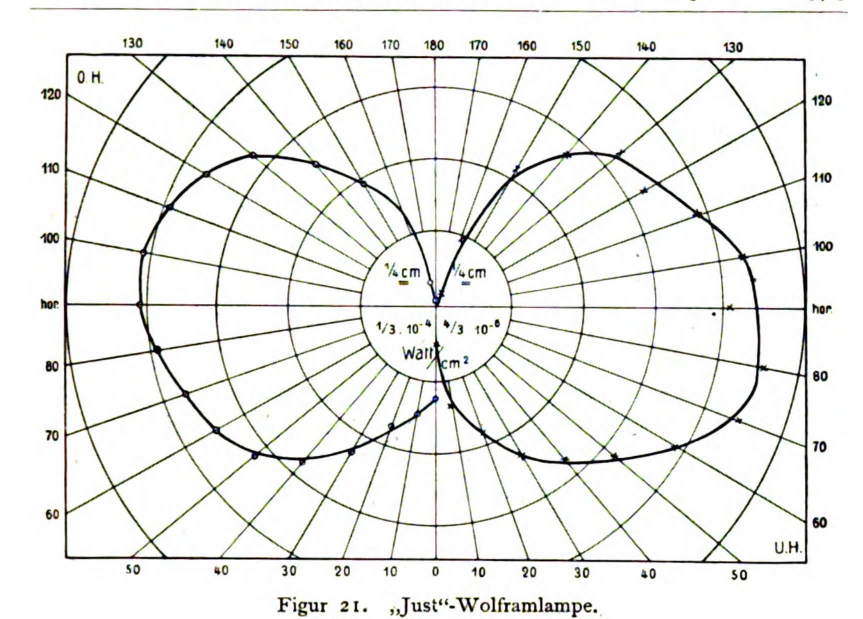
Tabelle 18.
„Just"-Wolframlampe. 220 V. 32 K. hell.
Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0{,}83 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$1{,}27 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,96	3,38
20	1,20	5,06
30	1,56	6,34
40	1,91	7,60
50	2,19	8,88
60	2,37	10,45
70	2,54	12,26
80	2,68	12,68
hor,	2,80	11,40
Obere Halbkugel.		
hor.	2,80	11,40
100	2,82	11,84
110	2,68	10,58
120	2,50	8,88
130	2,27	8,88
140	1,77	7,60
150	1,25	5,92
160	1,05	2,53
170	0,21	0,43
180	0,09	—

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 37,0 Watt. Angegebene Kerzenstärke: 32 K.
Mittlere sphärische Kerzenstärke: 21,6 HK.
Spezifischer Wattverbrauch: pro angegebene Kerze 1,16 Watt.
„ „ „ mittlere „ 1,71 „
Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $2{,}13 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Relatives Strahlungsvermögen: 72,2 %.
Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $9{,}44 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.
Lichteffekt: 4,44 %.
Nutzeffekt: 3,20 %.
Absolute spezifische Lichtstrahlung: $437 \cdot 10^{-9}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Zu bemerken ist ein geringer Wattverbrauch und eine durch wenig Ableitungsstellen veranlaßte relativ kleine Wärmeableitung.



Figur 21. „Just"-Wolframlampe.

Tabelle 19.

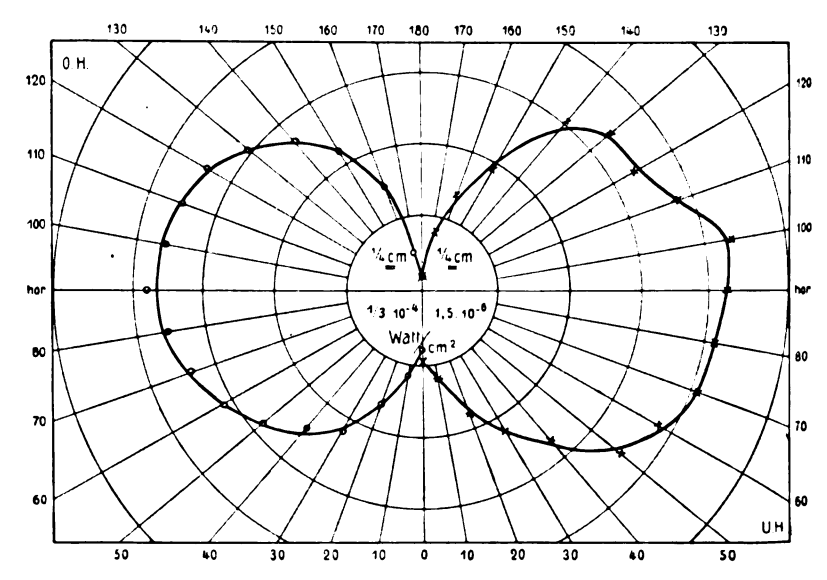
„Sirius"-Kolloidlampe. 220 V. 32 K. hell.

Untere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
0°	$0{,}53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	$3{,}00 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
10	0,79	3,75
20	1,16	5,60
30	1,51	6,75
40	1,68	8,24
50	1,94	10,88
60	2,15	11,60
70	2,24	12,74
80	2,45	12,74
hor.	2,66	13,10

Obere Halbkugel.

Strahlungswinkel	Gesamtstrahlung	Lichtstrahlung
hor.	2,66	13,10
100	2,46	13,44
110	2,42	11,60
120	2,33	10,50
130	2,07	10,50
140	1,84	9,38
150	1,49	6,00
160	1,01	4,50
170	0,38	2,24
180	0,17	0,74



Figur 22. „Sirius“-Kolloidlampe.

Strahlungseigenschaften.

Wattverbrauch: 37 Watt. Angegebene Kerzenstärke: 32 K.

Mittlere sphärische Kerzenstärke: 24 HK.

Spezifischer Wattverbrauch pro angegebene Kerze: 1,16 Watt.

„ „ „ mittlere „ 1,54 „

Mittlere sphärische Gesamtstrahlung: $1{,}93 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Relatives Strahlungsvermögen: 65,4 %.

Mittlere sphärische Lichtstrahlung: $10{,}47 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Lichteffekt: 5,42 %.

Nutzeffekt: 3,55 %.

Absolute spezifische Lichtstrahlung: $436 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Neben kleinem Wattverbrauch, der vom Fabrikanten besonders hervorgehoben wird, besitzt die Lampe entschiedene Vorzüge. Nutz- und Lichteffekt sind die günstigsten von allen Metallfadenlampen, wenn sie auch nur wenig höher sind wie bei den anderen. Vielleicht liegt auch hier selektive Strahlung vor. Die technisch gute Verankerung der Drähte hat eine größere Wärmeableitung zur Folge, so daß das relative Strahlungsvermögen nur auf $65{,}4 \cdot 10^{-2}$ steigt.

10. Vergleich der Resultate mit denen anderer Forscher.

In Tabelle 20 sind die von mir gemessenen Werte mit den von anderen Forschern mitgeteilten übersichtlich zusammengestellt. Dazu sind folgende Bemerkungen zu machen. Der von Nichols[5]) angegebene Wert ist auf theoretischem Wege durch Berechnung der spektralen Energieverteilungskurve für die Kohlenfadenlampe gefunden. Er bezieht sich jedoch auf den Horizontalwert der absoluten spezifischen Lichtstrahlung, ist also bei Ausdehnung aller Messungen

Tabelle 20.

Lampensorte	Rel. Strahlungsverm.	Licht-effekt	Nutz-effekt	Absol. spez. Lichtstrahlung
Kohlenfadenlampe				
Leimbach hell	62 %	2,96 %	1,83 %	$526 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$
Leimbach matt	61,7	2,73	1,68	536
Helmholtz	65, 72, 74, 79	7,2	5,4	—
Voege	—	—	6,0 u. 7,0	—
Russner	—	0,61	—	160
Wedding	5,7	6,0	0,34	83,2
Mendenhall	—	2,6	—	—
Nichols	—	—	—	728
Nernstlampe				
Leimbach vert. Br. hell	52,6	3,36	1,77	340
Leimbach geb. Br. hell	46,8	4,68	2,19	328
Leimbach geb. Br. matt	48,3	5,26	2,54	353
Voege	—	—	6,7	192
Wedding	13,1	6,5	0,85	127
Ingersoll	—	4,5	—	—
Tantallampe				
Leimbach 25 K. 65 V. hell	68,0	3,92	2,66	450
Leimbach 25 K. 110 V. hell	66,0	4,42	2,90	444
Leimbach 25 K. 220 V. hell	65,8	4,25	2,79	443
Leimbach 50 K. 220 V. hell	61,3	4,53	2,79	414
Leimbach 50 K. 220 V. matt	63,0	4,15	2,62	462
Russner	—	2,2	—	232
Osramlampe				
Leimbach 25 K. 65 V. hell	80,7	4,74	3,82	397
Leimbach 25 K. 110 V. hell	75,5	4,60	3,46	405
Leimbach 25 K. 220 V. hell	70,6	4,56	3,22	451
Russner	—	2,5	—	264

auf die Kugel sicher zu groß. Der Horizontalwert meiner Beobachtungen ist etwa $680 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$, dieser weicht nur sehr wenig von dem Nichols'schen theoretischen Werte ab, was eine gute Stütze meiner direkt gemessenen Werte bedeutet. Sämtliche Werte anderer Forscher für die absolute spezifische Lichtstrahlung kommen dagegen nicht im entferntesten dem theoretisch ermittelten Nicholsschen Werte nahe.

Zwei aus jüngster Zeit stammende Werte von Ingersoll[6]) und Mendenhall[7]) stimmen mit den meinigen sehr gut überein. — Um ein Urteil über die Ursachen der Abweichungen zu gewinnen, die alle übrigen Werte zeigen, sollen jetzt die von den verschiedenen Forschern angewandten Methoden diskutiert werden.

11. Die wichtigsten früheren Methoden und ihre Fehler.

a) Methode von R. von Helmholtz.

Helmholtz[8]) hat in einer äußerst sorgfältigen Arbeit über „die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase“ zum ersten Male das Bolometer zur Messung der Strahlungsenergie von Flammen herangezogen. In erster Linie wurde die Gesamtstrahlung ermittelt, doch finden sich z. B. bei den Messungen an elektrischen Kohlefadenlampen schon Angaben über die Größe der Strahlung der erhitzten Lampenteile usw. Auch die Ermittlung des Nutzeffektes der Glühlampen ist nebenbei durchgeführt, wobei die Lichtstrahlung kalorimetrisch gemessen wurde. Die vier von ihm angegebenen Werte für das relative Strahlungsvermögen stimmen zum Teil mit den meinigen überein. Wo sie das nicht tun, sind sie durch abnorme Lampenformen veranlaßt. Die von Helmholtz angegebenen Werte für den Licht- und Nutzeffekt sind zu hoch und zwar aus zwei Gründen. Die angewandte kalorimetrische Methode ist eine Differenzmethode. Es wird einmal die in die Lampe hineingesandte Energie gemessen und zweitens die von dem Kalorimeter absorbierte Wärmeenergie. Die Differenz aus beiden soll die Lichtstrahlung bilden. Nun wird 1. eine ungenaue Bestimmung der sehr kleinen Differenz bei Bildung des Licht- und Nutzeffektwertes sich sehr bemerkbar machen, was Helmholtz auch schon befürchtet hat, und 2. ist die aus dem Kalorimeter ausgetretene Energie durchaus nicht nur Lichtstrahlung, zumal bei Anwendung von Wasser, das auch in dicken Schichten noch beträchtlich viel Wärmeenergie hindurchläßt, die zur Vergrößerung des Wertes der Lichtstrahlung stark beiträgt.

b) Methode von W. Voege.

Obgleich Voege,[9]) wie aus seiner Arbeit hervorgeht, die geringe Absorption des Wassers für Wärmestrahlen kannte, hat er doch die von Peukert[10]) und Feldmann[11]) verwandte ebenfalls kalorimetrische Methode fur seine Messungen herangezogen. Dabei ist aber im Gegensatz zu Helmholtz nicht eine Messung der Gesamt-

strahlung auf bolometrischem Wege erfolgt, sondern angenommen, daß die gesamte in die Lampe gesandte Energie auch ausgestrahlt wird. Jedenfalls läßt das Kalorimeter keine Trennung der in Strahlung verwandelten und der durch Wärmeableitung verlorenen Energie zu.

Um den Einwand zu entkräften, daß das Kalorimetergefäß außer Lichtstrahlen auch noch Wärmestrahlen durchgelassen habe, hat Voege folgenden Versuch angestellt. Er ließ seine Lampe einmal in klarem Wasser brennen; das Kalorimeter zeigte dann eine geringere Wärmeaufname, als der verbrauchten elektrischen Energie entsprach; die Differenz sprach er als ausgetretene Lichtstrahlung an. Nun ließ er dieselbe Lampe im gleichen Gefäß und in gleicher Wassermenge brennen, die jedoch im Gegensatz zum ersten Male mit Tusche geschwärzt war. In diesem Falle fand sich die ganze verbrauchte elektrische Energie im Kalorimeter wieder. Hieraus glaubte Voege schließen zu dürfen, daß im ersten Falle nur Lichtstrahlen durchgelassen, alle Wärmestrahlen aber absorbiert wurden. Dieser Schluß ist irrtümlich. Vielmehr beweist das Experiment lediglich, daß mit Tusche geschwärztes Wasser die Gesamtstrahlung absorbiert. Den von Voege ermittelten Werten dürfte daher keinerlei Bedeutung zugemessen sein.

c) Methode von J. Russner.

Eine weitere Reihe von Messungen ist von J. Russner[12]) veröffentlicht worden. Die von ihm angewandte Methode ist ebenfalls eine kalorimetrische, die jedoch in einer Beziehung einen Fortschritt aufzuweisen hat. Als Kalorimeterflüssigkeit wurde nicht mehr Wasser angewandt, dessen geringe Absorption für Wärmestrahlen aus den Messungen von Tumlirz und Grimsehl erkannt war, sondern die eingangs schon mehrfach erwähnte 30 $^0/_0$ ige Lösung von Ferroammoniumsulfat, die nach Russners Ansicht alle Wärmestrahlen absorbiert. Aus Figur 3 geht hervor, daß Russner damit insofern recht hat, als die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen unverhältnismäßig viel kleiner ist, wie bei Wasser. Es ist ihm jedoch entgangen, daß außerdem auch eine starke Absorption der Lichtstrahlen stattfindet. Berücksichtigt man diese Absorption, so hat man nach meinen Messungen (vgl. Fig. 3) entsprechend der von ihm benutzten kleineren Schichtdicke seine Werte etwa mit 2 zu multiplizieren. Es stellt sich dann heraus, daß die Russnerschen Werte mit den meinen einigermaßen übereinstimmen, bis auf die

der Kohlenfadenlampe. Für diese Unstimmigkeit habe ich keine Erklärung finden können.

d) Methode von W. Wedding.

Umfangreiche Untersuchungen über den Wirkungsgrad der gebräuchlichsten Lichtquellen wurden 1905 von Wedding[13]) veröffentlicht. Dem Beispiele Helmholtz' folgend, benutzte er im Gegensatz zu Voege, Russner u. a. ein Flächenbolometer — nach Lummer-Kurlbaum — zur absoluten Messung der Strahlungsenergie. Um die Lichtstrahlung von der Wärmestrahlung zu isolieren, stellte er zwischen Lichtquelle und Bolometer ein Wasserfilter von 50 mm Dicke. Als Beweis dafür, daß dasselbe die Wärmestrahlen vollständig absorbiert, führt Wedding an, daß hinter dem Filter keinerlei Wärmestrahlen einer nicht leuchtenden Bunsenflamme mehr nachgewiesen werden konnten. Zunächst ist es ein schwer verständlicher Irrtum, wenn Herr Wedding die Strahlung einer Bunsenflamme der seiner Lichtquellen äquivalent annimmt. Im übrigen beweisen meine Figur 3 mitgeteilten Messungen, daß eine Wasserschicht von 50 mm Dicke noch ganz erhebliche Wärmemengen durchläßt.[14])

Einen zweiten Fehler erkennen wir aus folgender Angabe Weddings: „Zur Messung der Gesamtstrahlung mußte nur ein feines Deckglas vor das Bolometer geschoben werden, um es gegen äußere Störungen durch Luftzug usw. zu schützen.“ Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, daß durch dieses Einschalten eines Deckglases die Werte der Gasamtstrahlung um wenigstens 20 %, je nach der Dicke des Glases kleiner erscheinen. Es müssen jedoch noch weitere systematische Fehler in den übrigen Weddingschen Messungen stecken, die vielleicht dadurch zustande gekommen sind, daß Wedding das Bolometer rings um die Lichtquellen herumbewegte, was nach meinen Erfahrungen keine genauen Messungen erlaubt. Auch bei der Ermittlung der Bolometerkonstante kann ein Fehler unterlaufen sein. So zeigen denn die von Wedding für die Glühlampen angegebenen Werte Abweichungen bis zu 600 % von meinen, und es scheint mir notwendig, auch die von ihm gemessenen Wirkungsgrade anderer Lichtquellen mit großer Vorsicht aufzunehmen, solange sie nicht einer Nachprüfung unterzogen sind.

12. Zusammenfassung der eigenen Resultate.

In Tabelle 21 sind endlich die Mittelwerte meiner Resultate aus allen Tabellen zusammengestellt. In den Rubriken: Spezifischer Wattverbrauch und Nutzeffekt tritt der Fortschritt der letzten Jahre schon deutlich hervor. Erreicht ist eine beträchtliche Stromersparnis — bis zu 60% — und eine Steigerung des Nutzeffektes um mehr als 100%. Die Zwischenstufen zwischen Kohlenfaden- und

Tabelle 21.

Lampensorte	Spez. Wattverbrauch pro mittl. K.	Rel. Strahlungsverm.	Lichteffekt	Nutzeffekt	absol. spez. Lichtstrahl.	abs. spez. Lichtstr. / abs. spez. L. d. H. L.
Kohlenfadenlampe	3,8	61,9%	2,85%	1,75%	$531 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$	0,62
Nernstlampe	2,0	49,2 „	4,43 „	2,17 „	340 „	0,40
Tantallampe	2,0	64,8 „	4,26 „	2,75 „	449 „	0,52
Osramlampe	1,5	75,6 „	4,63 „	3,50 „	418 „	0,49
A.-E.-G.-Lampe	1,7	80,5 „	4,41 „	3,55 „	482 „	0,56
Bergmannlampe	1,7	68,5 „	5,03 „	3,44 „	473 „	0,55
Just-Wolframlampe	1,7	72,2 „	4,44 „	3,20 „	437 „	0,51
Sirius-Kolloidlampe	1,5	65,4 „	5,42 „	3,55 „	436 „	0,51

den neuesten Metallfadenlampen bilden die Nernst- und die Tantallampe. Immerhin sind selbst 3,5% Nutzeffekt so wenig, daß weitere Fortschritte zu erhoffen und zu erstreben sind. Die Differenzen zwischen den gemessenen Metallfadenlampen sind relativ sehr klein, so daß man diese Lampen hinsichtlich ihrer Strahlungseigenschaften für gleichwertig erklären darf. Sehr deutlich weisen die Werte des relativen Strahlungsvermögens auf die Wichtigkeit der Aufgabe hin, die Wärmeableitung der Haltedrähte möglichst zu verkleinern. Auf diesen Punkt seien die Konstrukteure besonders aufmerksam gemacht. Neben der Zusammenstellung der absoluten spezifischen Lichtstrahlung zeigt die Tabelle 21 noch eine Rubrik, die das Verhältnis der absoluten spezifischen Lichtstrahlung jeder Lampe zu der der Hefnerlampe aufweist. Dieses wird mit wachsender Temperatur kleiner und läßt so einen Schluß auf die Temperatur der Glühlampe zu. Hier liegt die Metallfadenlampe zwischen der Kohlenfaden- und der Nernstlampe.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. H. Th. Simon für die bereitwilligste Unterstützung der vorliegenden Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch den Herren stud. phil.

Werner und Meyer, die mir bei den Messungen halfen, danke ich an dieser Stelle herzlichst.

Göttingen, im März 1910.
Institut für angewandte Elektrizität.

Berichtigungen.

In Figur 2 ist J_b fälschlich mit J_6 bezeichnet.
In den Figuren 6—22 muß es statt $^1/_4$ cm heißen: $^1/_2$ cm = usw.

Anmerkungen.

1) K. Schaum, Photochemie und Photographie 1908. 149.

2) Vergl. z. B. J. Russner. Phys. Zeitschr. **VIII.** 120. 1907.

3) G. Leimbach, Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen • Licht verschiedener Wellenlänge. Diese Zeitschr. **VII.** 157ff. 1909.

4) E. P. Hyde, F. E. Cady u. G. W. Middelkamp. The Illuminating Engineer **II.** 241 u. 335ff. 1909.

5) Nichols, Phys. Rev. **XXI.** 147. 1905.

6) Ingersoll, Phys. Rev. **XVII.** 371. 1903.

7) Mendenhall, Phys. Rev. **XX.** 160. 1905.

8) R. v. Helmholtz, Preisarbeit. Berlin 1890.

9) W. Voege, Untersuchungen über die Strahlungseigenschaften der neueren Glühlampen. Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. **XXI.** 1904.

10) Peukert, Centralbl. f. Elektrotechnik **VII.** 364. 1885.

11) Feldmann, Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 222. 1893.

12) J. Russner, Über die Licht- und Wärmeenergie von Glühlampen. Phys. Zeitschr. **VII.** 120ff. 1907.

13) W. Wedding, Über den Wirkungsgrad und die praktische Bedeutung der gebräuchlichsten Lichtquellen. Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1905. Sonderabdruck.

14) Unter der Voraussetzung, daß keine meßbare dunkle Strahlung durch das Wassergefäß hindurchgelassen wird, sind die von R. v. Koch, dem früheren Assistenten Weddings, soeben veröffentlichten Messungen gemacht. (Phys. Zeitschr. **XI.** 238. 1910, Zur Frage über die Lichtempfindlichkeit des Auges.) Diese sind aus den oben schon erwähnten Gründen mit Vorsicht aufzunehmen, zumal da sie von dem gleichen Instrumentarium zu stammen scheinen.

Eingegangen am 13. März 1910.

Über das Bandenspektrum, das bei Einführung von Manganchlorür in die Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme entsteht.

Von

Hermann Casaretto.

Mit 1 Tafel.

Das Bandenspektrum, das beim Mangan selbst, seinen Verbindungen und Legierungen auftritt, und das man gewöhnlich als Manganbandenspektrum bezeichnet, ist wohl zuerst beobachtet worden von R. Th. Simmler im Jahre 1860. Er erzeugt das Spektrum, indem er eine Perle von Manganchlorür in die Reduktionsflamme eines Bunsen-Gebläsebrenners bringt. Da ihm nur ein unvollkommener Apparat zur Verfügung steht — er ist gezwungen, das Spektrum mit dem Auge direkt am Prisma zu beobachten, weil der Apparat mit einem Fernrohr nicht versehen ist —, so sieht er freilich keine Banden, sondern nur breite Linien. Vier sehr nahe nebeneinanderliegende Linien im Grünen und eine hellviolette werden von ihm erwähnt. Seine Ansicht, daß das ebenfalls von ihm beobachtete Absorptionsspektrum der Übermangansäure mit jenem Emissionsspektrum identisch sei, ist von Müller bereits im Jahre 1866 zurückgewiesen worden. Simmler deutet auch schon eine gewisse Regelmäßigkeit in der Lage der Banden an, indem er berichtet, daß ihre schwarzen Zwischenräume unter sich ziemlich gleich seien.

Einige Jahre später, 1864, beschäftigt sich A. Mitscherlich in einer umfangreichen Arbeit, in der er die Spektren der Salze nach verschiedenen Methoden untersucht, auch mit dem Spektrum von Manganchlorür. Die zu untersuchende Substanz bringt er in ein Glasrohr, welches Wasserstoffgas durchströmt. Durch Erhitzen wird die Substanz verflüchtigt und dann das Gas am anderen Ende des Rohres angezündet. Auch bedient er sich bereits erfolgreich der Sauerstoff-Wasserstoff-Gebläseflamme. Über das von ihm beobachtete Spektrum des Manganchlorürs bemerkt er, daß es durch seine Farbenpracht und die Schärfe seiner Linien wohl das schönste von allen (d. h. von ihm untersuchten) sei. Die seiner Arbeit bei-

gefügte Tafel zeigt auf einer Millimeterskala, in die zur Orientierung die drei Frauenhoferschen Linien *DEF* eingezeichnet sind, eine übersichtliche Zeichnung des Spektrums, die deutlich zehn Gruppen von Bandenköpfen zu unterscheiden gestattet. Auch legt er sich bereits die Frage vor, ob das Spektrum dem Element Mangan oder einer Verbindung zuzusprechen sei, und wenn letzteres der Fall, von welcher Manganverbindung es herrühre. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt er zu der Ansicht, daß das Spektrum von Manganoxyd erzeugt werde. Denn die hohe Temperatur der Gebläseflamme bewirke den Zerfall des Manganchlorürs, wobei dann infolge der starken Sauerstoffzufuhr die Oxydverbindung des Mangans sich bilde.

Wesentlich verschieden davon ist die Ansicht, die Plücker und Hittorf in ihrer vortrefflichen Arbeit aus dem Jahre 1865 vertreten. Sie sprechen sowohl die Banden-, als auch Linienspektren (Spektren erster und zweiter Ordnung werden sie von ihnen genannt), den Elementarsubstanzen zu und suchen ihre Verschiedenheit durch den Unterschied der Entstehungstemperatur zu erklären. Sehr eingehend beschäftigen sie sich mit dem Stickstoff, Schwefel und Kohlespektrum. Über das Bandenspektrum, welches sie bei Einführung von metallischem Mangan in die Bunsenflamme erhalten, äußern sie sich: „Schließlich noch gibt Mangan ein eigenartiges Spektrum erster Ordnung, welches am meisten demjenigen der Kohle ähnelt. Das ganze Spektrum ist gleichmäßig in breite Felder geteilt. Diese Felder wiederum sind in verschiedener Art durch feine Transversallinien geteilt. Die Teilung wächst von dem am meisten gebrochenen zu dem schwach gebrochenen Ende jeden Feldes. Von dem helleren, schwächer gebrochenen Ende jeden Feldes oder Teiles gehen Gruppen heller Linien aus, die ähnlich sind den Kohlegruppen. Die Linien der Gruppen sind jedoch verschieden verteilt." Angaben über die Lage des beobachteten Spektrums oder etwa vorgenommene Ausmessungen fehlen.

Die bei weitem wertvollste und gründlichste Untersuchung des Manganchloridspektrums aber hat Lecoq de Boisbaudran in seinem Werke: „Spectres lumineux" 1874 veröffentlicht. Die von ihm angewandte Methode zur Erzeugung des Spektrums weicht von den bisherigen wesentlich ab. Der benutzte Apparat, „Fulgurator" genannt, besteht aus einem dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 0,5—1,5 cm Durchmesser und 0,5—4 cm Höhe, in dessen Boden eine Platinelektrode eingeschmolzen ist. In die Röhre füllt man eine

geringe Quantität der Lösung des zu untersuchenden Salzes und stellt ihrer Oberfläche in geringer Entfernung eine Platinelektrode gegenüber, die man durch das andere offene Ende der Röhre einführt. Werden die Elektroden mit einem Induktorium von 2—5 cm Schlagweite verbunden, so springt von der der Flüssigkeit gegenüber befindlichen positiven Elektrode zur Flüssigkeit ein Funken über, der das charakteristische Bandenspektrum der Manganverbindung zeigt. Obwohl Lecoq bei seinen Beobachtungen nur ein Spektroskop mit einem Flintglasprisma zur Verfügung stand, sind die von ihm angefertigten Zeichnungen, die er in einem Atlas gesondert vom Text herausgegeben hat, die besten und vollständigsten aller bisher veröffentlichten und geben ein sehr charakteristisches Bild des Spektrums. Ergänzt werden sie in vorzüglicher Weise durch eine eingehende Beschreibung der gesamten Versuchsanordnungen und des Aussehens des Spektrums. Auf seine Messungen, die ich zum Vergleiche herangezogen habe, werde ich an anderer Stelle noch zurückkommen.

Lockyer und Roberts berichten 1875 über ein von ihnen beobachtetes Absorptionsspektrum des Mangans. Sie erzeugen in einem Rohr, und zwar durch Einführung von Mangan in eine Sauerstoff-Wasserstoff-Gebläseflamme, Mangandämpfe. Das Rohr ist in Kalk eingeschnitten und beiderseits durch Glasplatten verschlossen. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Sie bemerkten: „a distinct absorption in the red and blue with evidences of a channelled-space spectrum" und weiterhin: „in a repetition of the experiment a more distinct channelled-space spectrum was observed." Zeichnungen oder Messungen bringen sie nicht.

Der Ansicht Mitscherlichs über die Zugehörigkeit des Manganbandenspektrums zum Manganoxyd schließt sich an Ciamician in seiner Arbeit aus dem Jahre 1877, die hauptsächlich sich mit der Frage des Vorkommens von Verbindungsspektren befaßt. In der Versuchsanordnung schließt er sich an Lecoq an, indem er sich des Fulgurators bedient, dessen Einrichtung und Wirkungsweise ich bereits bei Beschreibung der Versuche Lecoqs angegeben habe. Er hat seiner Arbeit auch einige Zeichnungen der beobachteten Spektren beigefügt. Doch sind diese sehr unvollständig und wenig brauchbar, zumal da irgendwelche Messungen fehlen. Sehr bemerkenswert dagegen ist seine Angabe, daß er stets das Bandenspektrum des Manganoxyds erhalten habe, ganz einerlei, ob er Mangannitrat, -chlorid oder -oxydlösung zur Erzeugung des Spektrums verwandte,

eine Erscheinung, die auch bereits von Mitscherlich beobachtet worden war. Ferner glaubt er durch seine Versuche die Existenz von Verbindungsspektren und zwar in Form von Bandenspektren dargetan zu haben, im Einklang ebenfalls mit der Ansicht Mitscherlichs.

Liveing und Dewar veröffentlichen 1884 eine Arbeit, welche sich hauptsächlich mit der Untersuchung der Spektren befaßt, die auftreten, wenn man pulverisierte Substanz in die Flamme bringt, die bei Explosion von Gasgemischen, hervorgerufen durch den elektrischen Funken, entsteht. Zu dem Zwecke benutzen sie unter anderem auch eine Eisenröhre, die bequem luftleer gemacht werden kann, dann mit dem Gasgemisch gefüllt wird, und die gleichzeitig auch zur Aufnahme der pulverisierten Substanz dient. Neben einer Reihe anderer Substanzen führen sie auch grob pulverisiertes Mangan in die Röhre ein. Sie bemerken dabei außer einigen Manganlinien nur die Banden, die im grünen Teil des Spektrums liegen. Tabellen oder Zeichnungen sind der Arbeit nicht beigefügt.

Otto Vogel wendet in einer 1894 veröffentlichten Arbeit mit gutem Erfolge die Sauerstoff-Leuchtgasflamme zu zahlreichen spektralanalytischen Untersuchungen an. Die Substanz wurde auf Retortenkohlestäbchen in die Flamme eingeführt. Die erhaltenen Spektren sind bedeutend glänzender und schöner als die Bunsenflammenspektren und reichen viel weiter in den kurzwelligen Teil hinein als jene. Über das Manganspektrum, welches er bei Einführung von metallischem Mangan in die Flamme erhält und dem Oxyd zuschreibt, bemerkt er, daß es nicht nur das hellste aller von ihm erzeugten Spektren sei, sondern sich auch durch einen großen Linienreichtum auszeichne. Die Kanten lägen nach Blau hin und die Banden seien nach Rot abschattiert. Leider gibt er in einer Zeichnung, in der sich etwa elf Kantengruppen feststellen lassen, nur Skalenteile und eine graphische Darstellung der Intensitäten der einzelnen Bandengruppen, aber keine Reproduktion des Spektrums selbst oder Messungen in Wellenlängen.

Inzwischen war aber im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen auch noch von verschiedenen anderen Forschern dem Studium des Manganbandenspektrums größere Aufmerksamkeit zugewandt worden. Seine genaue Kenntnis sollte wesentlich mit beitragen zur Klärung einer anderen Frage spektralanalytischer Natur, nämlich der Analyse des Bessemerspektrums. Lange Zeit hatte nämlich die Zugehörigkeit einer Reihe von Banden und Linien,

die sich in dem Spektrum der beim Bessemerprozeß aus dem Converter aufsteigenden Flamme zeigen, zu bestimmten Elementen, bzw. Verbindungen mit Sicherheit nicht festgestellt werden können. Watts hatte sie in einer 1867 erschienenen Arbeit dem Kohlenstoff zugesprochen. A. von Lichtenfels gibt 1869 in einer kurzen Arbeit eine wesentlich andere Erklärung. Insbesondere hält er die im grünen Teil des Bessemerspektrums auftretenden vier Liniengruppen für identisch mit den entsprechenden vier Bandengruppen des Manganoxydspektrums, das er als Vergleichsspektrum auf die Hälfte des geteilten Spaltes geworfen hatte. Dieser neuen Ansicht schließt sich nun auch Watts in einer zweiten Arbeit 1873 an. Zugleich versucht er hierin auch den Beweis dafür zu erbringen, indem er sowohl im Bessemerspektrum, als auch im Manganspektrum die Lage einer Anzahl von Linien und Banden durch Messungen möglichst genau feststellt. Der von ihm benutzte Apparat ist ein Browningspektroskop mit automatischer Erhaltung des Minimums. Das Vergleichsspektrum wurde durch Einführung von Manganchlorid, -karbonat oder -hydroxyd in die Sauerstoff-Wasserstoffflamme erzeugt und zeigte eine bedeutende Helligkeit. Die seiner Arbeit beigefügte Zeichnung des Spektrums gibt ein gutes Bild von der Lage der einzelnen Kantengruppen, ist aber unvollständig. Dasselbe gilt von der graphischen Wiedergabe der Intensitäten der einzelnen Kanten. Auf seine Messungen werde ich an anderer Stelle noch zurückkommen, da ich sie ebenfalls zum Vergleiche mit meinen Resultaten herangezogen habe. Jedenfalls gehört seine Arbeit mit zu den besten.

Sehr eingehend befaßt sich mit dem Bessemerspektrum eine 1894 erschienene Arbeit von Hartley. In ihrem ersten Teile bespricht Verfasser die Knallgasgebläsespektren im allgemeinen und speziell dann im zweiten Teile das Spektrum von metallischem Mangan, von Manganlegierungen und Verbindungen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden auf Cyanit in die Sauerstoff-Wasserstoffflamme gebracht und das Spektrum mit Hilfe eines Spektroskops, das mit einem Quarzprisma versehen war, untersucht. Nach dieser Methode photographiert er eine Reihe von Flammenspektren und stellt sie durch Messungen fest. Er berührt dann weiterhin auch die Frage der Herkunft des Manganbandenspektrums, und während alle bisherigen Beobachter es dem Manganoxyd zusprechen, schließt Hartley sich der bis dahin einzig abweichenden Ansicht Plückers und Hittorfs an, die es dem Element Mangan selbst zuweisen.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt dann, wie ich bereits vorausschickte, einzig die Bandenspektren des Elementes Mangan, sowie seiner Verbindungen und Legierungen. Bei diesen Untersuchungen, die unter den verschiedensten Bedingungen erfolgen, stellt er unter anderem fest, daß Manganlegierungen im allgemeinen ein deutlicheres und ausgedehnteres Spektrum hervorrufen als Verbindungen, die Mangan in der gleichen Proportion enthalten. Hier ist es besonders das Manganeisen, enthaltend ca. 80 % Mangan, welches sich durch prächtige Banden auszeichnet. Außer reinem metallischem Mangan, das durch Elektrolyse gewonnen ist, führt er noch reines Manganoxyd, welches aus Kaliumpermanganat gefällt wurde, in die Flamme ein. Seine Messungen werde ich an anderer Stelle anführen.

Der weitere Teil der Arbeit, der ausschließlich der Untersuchung des Bessemerspektrums gewidmet ist, enthält wesentlich eine Bestätigung der Ansicht Watts, wobei Hartley sehr ausführlich auf die Bedingungen eingeht, unter denen das Bessemerspektrum erscheint und auf die chemischen Vorgänge, die sich im Converter während des Prozesses abspielen. Sie sind seiner Ansicht nach die Ursache des verwickelten Charakters des Bessemerspektrums, das kein einheitliches Spektrum sei, sondern aus den Linien und Banden verschiedener Spektren bestehe, die zum großen Teil übereinander gelagert seien.

Im folgenden Jahre, 1895, erschien dann ein weiterer Beitrag zur Lösung dieser Frage von Lundström. Die Arbeit befand sich beim Erscheinen der Untersuchungen von Hartley bereits im Druck und hat daher ihre Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die Untersuchungsmethode Lundströms schließt sich den früheren an. Das zum Vergleich dienende Manganspektrum ist durch Einführung von Manganchlorid in die Bunsenflamme erzeugt und wird von Lundström dem Oxyd zugesprochen. Eine Besprechung seiner Messungen erfolgt im Zusammenhang mit den von anderen Seiten vorliegenden.

Schließlich ist hier noch der Vollständigkeit halber eine Untersuchung und Bestimmung des Manganspektrums zu erwähnen, die im Zusammenhang mit astrophysikalischen Untersuchungen erfolgt ist und von Lockyer im Jahre 1888 veröffentlicht wurde. Es dient auch hier nur als Vergleichsspektrum und wird erzeugt durch Einführung von Mangan in die Sauerstoff-Leuchtgasflamme. Neben einer Zeichnung enthält die Arbeit auch Wellenlängenbestimmungen der

hauptsächlichsten Manganbanden, welche ich ebenfalls zum Vergleiche mit meinen Messungen herangezogen habe.

Trotz dieser zahlreichen Arbeiten ist die Bestimmung des Manganbandenspektrums bis heute noch in den meisten Teilen sehr ungenau, da die von den einzelnen Autoren angegebenen Messungen vielfach sehr wenig übereinstimmende Resultate zeigen. Auf die schätzenswerte Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser unternahm ich es daher, mit den Hilfsmitteln des Bonner Physikalischen Instituts die bisherigen Ergebnisse einer Prüfung zu unterziehen, bzw. sie zu ergänzen. Zugleich stellte ich mir die Aufgabe, unter Zuhilfenahme von Gittern größerer Dispersion zu versuchen, in den gesetzmäßigen Bau dieses lichtstärksten aller Bandenspektren, soweit wie möglich, einzudringen.

Als Lichtquelle bediente ich mich der Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme, in die ich ein Mangansalz einführte. Bei allen bisherigen Untersuchungen hat sie sich nämlich unter den verschiedenen, zur Erzeugung des Manganbandenspektrums benutzten Lichtquellen als lichtstärkste und bandenreichste erwiesen.

Der benutzte Brenner war ein Linnemannscher Gebläsebrenner, dessen Einrichtung eine gute Einstellung der Lichtquelle bequem erreichen läßt. Das Leuchtgas wurde der Lichtleitung, der Sauerstoff mit Hilfe eines Finimeters einer Sauerstoffbombe entnommen, in der er durchschnittlich unter einem Druck von 100 Atmosphären steht. Die Einrichtung dieses Finimeters ermöglicht im Verein mit derjenigen des Brenners selbst eine sehr genaue Regulierung der Leuchtgas- und Sauerstoffzufuhr, was sehr wesentlich für die Erzeugung einer guten Gebläseflamme ist.

Das von der horizontal auf den Spalt gerichteten Flamme ausgesandte Licht wurde durch eine passende Linse vereinigt, und Linse, Spalt und Brenner in bezug auf ihre Entfernung voneinander so angeordnet, daß eine möglichst gute Beleuchtung des Gitters erzielt wurde. Hierbei war zwar das vom Gitter auf die Kamera geworfene Bild schmal, d. h. die Linien nach oben und unten wenig ausgezogen, aber äußerst lichtstark.

Das zu untersuchende Salz wurde nach der Methode von Hartley in die Flamme eingeführt und zwar mit Hilfe sogenannter „Zigaretten“. Dieses sind zigarettenförmige Papierhülsen aus Filterpapier von ca. 1 cm Durchmesser, in welche die Substanz in Pulverform eingefüllt wird. Die Auffüllung muß möglichst fest sein, damit der Flamme eine hinreichende Menge Salz stets dar-

geboten wird. Mit Hilfe einer kleinen Büchse wurden diese Zigaretten an einem Stativ mit Zahngetriebe befestigt und direkt vor den kleinen leuchtenden Lichtkegel der Gebläseflamme gebracht. Dann nämlich war die davor befindliche Flamme am stärksten gefärbt. Das Licht war sehr intensiv, hatte eine schöne gelbgrüne Färbung, solange Salz in genügender Menge der Flamme sich darbot, ließ aber schnell nach, indem sich an der Einführungsstelle ein Rückstand, eine Art Schlacke bildete. Da dieser Rückstand von der Flamme nur sehr wenig angegriffen wurde, so nahm bei seinem Auftreten die Färbung der Flamme sehr stark ab und wurde schließlich vollständig zum Verschwinden gebracht. Diesen, eine gleichmäßige Beleuchtung des Gitters hindernden Übelstand beseitigte ich dadurch, daß ich genannten Rückstand mit Hilfe eines dünnen, ebenfalls mit Substanz gefüllten Papierstäbchens abstieß, was sich sehr leicht bewerkstelligen ließ, da er kaum an seiner Unterlage haftete. Zwar mußte dieses stets nach wenigen Minuten geschehen; aber ich erhielt bei diesem Verfahren eine sehr intensive und vor allem stets gleichmäßige Flamme.

Da ich demnach während der Dauer der Expositionszeit fortwährend die Flamme bedienen mußte, und hier eine automatische Bedienung, deren sich im hiesigen Institut mit Erfolg Kien bei seinen Aufnahmen von größerer Expositionsdauer bediente, und die auch von mir versuchsweise angewandt wurde, keine Verbesserung bringen konnte, so lag schon hierin eine Grenze für die Ausdehnung der Expositionszeit. Es kam noch hinzu, daß sich bei der Einführung des Salzes chlorhaltige Dämpfe in starkem Maße entwickelten, die auch durch die fortwährende Tätigkeit eines Ventilators, dessen Saugrohr bis direkt über die Flamme reichte, nicht beseitigt werden konnten, wodurch der längere Aufenthalt in dem Raume sehr gesundheitsschädlich wirken mußte. Um genannte Übelstände nun zu beseitigen, machte ich auch Versuche mit der von Börsch erfolgreich angewandten Methode zur Einführung des Salzes in die Flamme. Jedoch die Ergebnisse entsprachen nicht den gestellten Anforderungen. Die Gebläseflamme war bedeutend unruhiger wie bei der ersten Methode, und die erzielten Aufnahmen waren vollständig unzureichend.

Die ersten Aufnahmen machte ich mittels des sehr lichtstarken Steinheilschen Glasspektrographen des Physikalischen Instituts. Ihr Zweck war ein doppelter, nämlich einerseits die Dauer der Expositionszeit für die nachfolgenden Aufnahmen an den Gittern

wenigstens angenähert zu bestimmen, und andererseits unter den zur Verfügung stehenden Mangansalzen das für meine Zwecke geeignetеste auszuwählen. Ich fand, daß das Manganchlorür $MnCl_2$ weitaus das lichtstärkste und ausgedehnteste Spektrum erzeugte und verwandte es deshalb zu meinen weiteren Versuchen ausschließlich. Das benutzte Präparat war Manganum chloratum purissimum siccum aus der Fabrik von Merck in Darmstadt.

Dann wurden weitere Aufnahmen mit dem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius angefertigt. Dieses hat 630 Linien pro Millimeter und seine Dispersion ist derart, daß auf 0,595 mm des Films 10 A.-E. entfallen. Die Justierung geschah nach der in Kayser: „Handbuch der Spektroskopie" Bd. 1 beschriebenen Methode. Die Breite des Spaltes wurde so gewählt, daß das Spektrum möglichst scharf, die Lichtstärke aber nicht allzusehr geschwächt war.

Die Expositionszeit schwankte bei den meisten hier gemachten Aufnahmen zwischen 2 und 6 Stunden. Das Gitter wurde auf zwei verschiedene Teile des Spektrums eingestellt. Die erste Einstellung war so gewählt, daß man wesentlich die Banden im grünen und roten Teil des Spektrums erhielt. Als Films dienten mir im Institut damals zuerst verwandte rot empfindliche Films der englischen Firma „Wratten & Wainwright. Sie erwiesen sich als vorzüglich für derartige Aufnahmen geeignet, indem sie nicht nur die Banden im roten Teil sehr scharf zeigten, sondern auch in den übrigen Teilen des Spektrums gegenüber den dort verwandten Schleußnerschen orthochromatischen Planfilms eine viel größere Schärfe und Lichtempfindlichkeit aufwiesen. Ihr Gebrauch macht das zeitraubende und sehr häufig mißlingende Sensibilisieren der Films überflüssig. Außerdem zeigen sie noch einige für den Gebrauch sehr schätzenswerte Vorzüge gegenüber obengenannten Planfilms, vor allem eine viel größere Dicke und Festigkeit der Unterlage. Die zweite Einstellung des Gitters erfolgte so, daß der Film den übrigen Teil des Spektrums bis in das ultraviolette hinein zeigte, so daß also beide Aufnahmen zusammen das ganze Spektrum lieferten.

Da sich auf den roten Teil des Spektrums erster Ordnung der violette Teil des Spektrums zweiter Ordnung lagert, so mußte ich dafür sorgen, daß bei den Aufnahmen des roten Teiles der Banden die Strahlen zweiter Ordnung absorbiert wurden. Ich wandte daher eine Glaslinse mit Lichtfilter an. Als solches diente eine konzentrierte ungefähr 1 cm dicke Schicht einer Lösung von Kalium-



bichromat, die in ein Absorptionsgefäß gefüllt war. Die Lösung absorbiert vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 520 $\mu\mu$, so daß man bei Anwendung eines solchen Filters das Spektrum erster Ordnung in seinem roten und ultraroten Teile bis zur Wellenlänge 1000 $\mu\mu$ untersuchen kann.

Schließlich machte ich noch einige Aufnahmen an dem großen Rowlandschen Konkavgitter, das einen Krümmungsradius von 6,6 m und die größte Dispersion von allen im Bonner Physikalischen Institut vorhandenen besitzt. Ich hoffte hier wenigstens die starken und sehr schönen Banden im grünen Teile in einer solchen Dispersion zu erhalten, daß mir ein genauerer Einblick in die Struktur der einzelnen Banden möglich gewesen wäre. Leider erwies sich diese Hoffnung als trügerisch. Obschon ich nämlich die Expositionszeit bis zu 12 Stunden steigerte, waren die Banden auf der Platte nur schwach angedeutet, und es hätte einer sehr bedeutenden Verlängerung der Expositionszeit bedurft, um die einzelnen Linien der Banden in meßbarer Schärfe zu erhalten. Außerdem schien diese doch schon sehr bedeutende Dispersion zur vollständigen Auflösung noch nicht auszureichen. Ich mußte daher leider aus den bereits früher angegebenen technischen Gründen, die die Expositionszeit beschränkten, auf weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin verzichten.

Als Vergleichsspektrum diente in allen Fällen das Eisenbogenspektrum. Bei den Aufnahmen wurde die Kamera so abgeblendet, daß beide Spektren, Banden sowohl als Linienspektrum, je nur die Hälfte der Platte, bzw. des Films einnahmen, in der Mitte aber übereinander griffen.

Beim Spektrographen und am großen Gitter wurden Schleußners orthochromatische Emulsionsplatten, am kleinen Gitter, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, Planfilms derselben Firma verwandt. Entwickelt wurden Platten sowohl wie Films mit Agfa-Rodinal-Entwickler und zwar die rotempfindlichen Films bei vollständiger Dunkelheit, wobei die Zeit durch Ausprobieren festgestellt war. Das Fixieren geschah in der üblichen Weise mit unterschwefligsaurem Natron.

Die Ausmessung der Films geschah nach der im hiesigen Institut üblichen Methode auf der, nach Anweisung von Geh. Rat Prof. Kayser von Wolz in Bonn gebauten Teilmaschine und zwar bei zehnfacher Vergrößerung. Die Schraube dieser Teilmaschine hat eine Ganghöhe von 0,33 mm und sie gestattet noch $^1/_{1000}$ einer

Umdrehung abzulesen. Abgebildet ist sie in Bd. I des Handbuchs der Spektroskopie von Kayser, worauf ich auch hinsichtlich ihrer genaueren Beschreibung verweise. Als Eisennormalen benutzte ich ausschließlich diejenigen des Rowlandschen Sonnenatlas, da deren Genauigkeit für die Messung der zum Teil unscharfen Bandenköpfe vollständig ausreicht.

Die Films wurden etwa 6—8 mal gemessen, um eine größere Genauigkeit zu erzielen, und die definitive Messung als arithmetisches Mittel aus diesen festgestellt. Weitaus die Mehrzahl der Kanten war unter dem Mikroskop der Teilmaschine noch deutlich sichtbar. Wo dieses aber nicht der Fall, wurde die Kante unter der Lupe möglichst genau anpunktiert und das Fadenkreuz auf diesen Punkt eingestellt. Daher können bei den Messungen, namentlich der schwachen Kanten, Fehler bis zu 0,5 A.-E. vorkommen, wogegen die starken Kanten bis auf 0,1 A.-E. genau anzunehmen sind.

Bevor ich nun eine Tabelle der von mir gemessenen Kanten hier anführe, möchte ich kurz das Aussehen des Spektrums beschreiben, wobei ich für einen Teil meiner Ausführungen auf die der Arbeit beiliegende Tafel verweisen kann, welche die Reproduktion einer meiner photographischen Aufnahmen mit rot empfindlichen Films zeigt und einen wesentlichen Teil des Spektrums umfaßt. Zwar gibt diese die Mehrzahl der Kanten nicht so scharf wieder, wie sie bei einer guten Aufnahme sein können, weshalb sie von mir zu Messungen auch nicht benutzt wurde. Aber sie hat den Vorzug, das charakteristische Bild des Spektrums sehr gut wiederzugeben und namentlich zu zeigen, welche außerordentlichen Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Banden herrschen.

Das von mir gemessene Spektrum erstreckt sich von $\lambda = 6707{,}6$ bis $\lambda = 4402{,}4$, umfaßt also rund 2300 Å.-E. Bereits auf den ersten Blick überrascht die anscheinend außerordentliche Regelmäßigkeit in der Lage der einzelnen Banden, welche dem Spektrum ein sehr charakteristisches Gepräge gibt und es als Typus einer ganzen Anzahl ähnlich gebauter erscheinen läßt. Alle Banden sind nach Rot abschattiert und bilden anscheinend unter sich durchaus gesetzmäßig gebaute Gruppen von je etwa 6—8 Kanten. (Man vergleiche hierzu die auf der Tafel mit A, B, C bezeichneten Kantengruppen.) Den von mir gemessenen Teil des Spektrums ordnete ich in zehn solcher Gruppen, deren erste mit $\lambda = 6476{,}3$ beginnt und deren letzte nur in ihrer ersten Kante $\lambda = 4402{,}4$ noch zu erkennen ist. Dabei zeigen diese Gruppen nicht nur in sich eine mit dem Auge bereits

wahrnehmbare Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Kanten, sondern es scheint auch jede Kante einer Gruppe mit einer entsprechenden der anderen Gruppen durch eine gesetzmäßige Lage verknüpft zu sein.

Bereits Lecoq de Boisbaudran hebt 1873 in einem kleinen Aufsatz, der über das Spektrum der Borsäure handelt, die außerordentlich merkwürdigen Intensitätsschwankungen im Bandenspektrum des Manganchlorürs hervor, die auch von mir beobachtet worden sind. Fassen wir nämlich zunächst jede Gruppe als Ganzes ins Auge, so ist die Intensität der ersten im roten Teil liegenden Gruppe schwach, steigt dann aber in den folgenden Gruppen sehr schnell an, um bereits in der vierten Gruppe (siehe Tafel, Gruppe B), welche im grünen Teile liegt, ihr Maximum zu erreichen. Der Intensitätsunterschied ist so groß, daß diese letzte Gruppe bereits auf den meisten Films nach einer Belichtungszeit überexponiert ist, in welcher bei den anderen eine meßbare Schärfe durchaus noch nicht erreicht ist.

Ebenso schnell, wie sie angewachsen ist, fällt von dieser Gruppe an die Intensität auch wieder, um bei der achten Gruppe, welche mit $\lambda = 4741{,}6$ beginnt, bereits wieder den Stand der ersten Gruppe erreicht zu haben. Vor allem aber sind sehr eigenartig die Schwankungen innerhalb der einzelnen Gruppen. In ihnen befindet sich nämlich bei einem Teil das Maximum der Intensität nicht bei der ersten Bande, sondern bei einer der folgenden. Bereits bei der ersten Gruppe im Roten liegt es bei der zweiten Kante, um dann bei den drei folgenden sogar auf die dritte Kante zurückzugehen, so daß es den Anschein hat, als seien hier diese ersten Kanten den einzelnen Gruppen vorgelagert, gleichsam als Vorbanden zu betrachten. Bei der fünften Gruppe ist die zweite Kante die stärkste, um dann bei den folgenden Gruppen das regelmäßige Bild zu zeigen, indem die erste Kante zugleich auch die stärkste ist.

Diese Vorbanden (welche ich auf der Tafel mit v_1, v_2, v_3 bezeichnet habe) sind nun noch in anderer Hinsicht besonders bemerkenswert. Während bei den anderen Banden sich die Kante verhältnismäßig leicht feststellen läßt, indem in ihrer Nähe eine starke Häufung von Linien, verbunden mit einer Steigerung der Intensität stattfindet, welche die Kante von dem Ende der vorhergehenden Bande je nach der Güte der Aufnahme mehr oder weniger scharf abhebt, ist eine solche Feststellung bei diesen Vorbanden nicht möglich. Sie zeigen in ihrer ganzen Ausdehnung ein durchaus gleichmäßiges Bild, sowohl was die Entfernung als auch die

Intensität ihrer Linien anbelangt, so daß die Festlegung einer Kante nach den bei den anderen üblichen Gesichtspunkten nicht möglich ist. Es läßt sich bei ihnen deshalb mit Sicherheit auch nicht feststellen, ob sie wie die anderen Banden auch nach Rot abschattiert sind, und ob sie aus einer oder mehreren Banden bestehen. Dort, wo ich mehrere Banden angenommen habe, glaubte ich es aus dem Grunde tun zu dürfen, weil sie an einer oder an zwei Stellen eine Unterbrechung ihres kontinuierlichen Verlaufes zeigten. Aus allen diesen Gründen war eine Messung dieser Banden, bzw. ihrer Kanten ausgeschlossen. Ich habe ihre Lage daher nur aus derjenigen der benachbarten Kanten empirisch bestimmen können.

Alle Banden bestehen aus einer großen Anzahl von Linien, die zum Teil über und so eng nebeneinander liegen, daß sie den Eindruck von breiten Linien erwecken. Ihre Entwirrung und Ausmessung war mir leider nicht möglich, da die dazu benötigten Aufnahmen an einem Gitter größerer Dispersion aus den bereits früher angegebenen technischen Gründen mißlangen, bzw. ein brauchbares Resultat nicht hatten.

Während Hartley sein Manganoxydspektrum bis ca. $\lambda = 3400$ ausgemessen hat und angibt, im blauen und violetten Teil noch eine Reihe von Banden zwischen den Linien festgestellt zu haben, war es mir unmöglich, weiter als $\lambda = 4402{,}4$ zu messen, da hier bereits, infolge des Übereinanderfallens der verschiedenen Gruppen, der Kantenserien und der Linien innerhalb der einzelnen Banden, das Spektrum durchaus den Charakter eines kontinuierlichen erhielt, in welchem keine sichere Andeutung einer Kante mehr festzustellen war. Schon der letzte Teil der gemessenen Kanten war in einen starken kontinuierlichen Untergrund eingebettet, der etwa bei $\lambda = 4800$ begann, wodurch die Messungen sehr erschwert und in ihrer Genauigkeit beeinträchtigt wurden.

Schließlich bemerke ich noch, daß ich auf die Angabe von Intensitäten bei den einzelnen Banden verzichtet habe, weil sie erstens nur ein subjektives Empfinden wiedergeben, und weil zweitens die Stärke der Kanten sehr abhängt von verschiedenen Umständen, als da sind Güte der gemessenen Aufnahme und Empfindlichkeit der Platte an den einzelnen Stellen, Faktoren, die bei allen Aufnahmen verschieden sind.

Die folgende Tabelle enthält die von mir gemessenen Linien und Kanten, wobei ich zum Vergleiche die von früheren Beobachtern ermittelten Werte angeführt habe.

Tabelle 1.

Lecoq	Lundström	Watts	Hartley	Casaretto	Bemerkungen
—	—	—	—	6707,6	Mn-Linie
—	—	—	—	6678,9	
—	—	—	—	6634,2	
—	—	—	—	6593,2	
—	—	—	—	6557,2	
—	—	—	—	6525,2	
—	—	—	—	6498,6	
—	—	—	—	6476,3*	
—	—	—	—	6404,0	
—	—	—	—	6359,1	
6327	—	—	—	6315,3	
6288	—	—	—	6275,9	
6249	6252	—	—	6237,4	
6215	6202	6204	—	6204,7	
6187	6187	6173	—	6176,7	
6150	6148	—	—	6153,1*	
—	—	—	—	6133,8*	
—	—	—	—	6064,3*	
—	—	—	—	6025,3	
—	—	—	—	5985,2	
5943	—	—	—	5943,9	
5915	—	5909	—	5911,0	
5887	5888	—	—	5881,8	
5858	—	—	5856	5857,2*	
—	—	—	5827	5836,0*	
5807	5808	—	5800	5795,9	
5759	5757	—	5752	5751,4	
5719	5710	—	5717	5713,2	
5676	5672	5683	5681	5675,2	
—	—	5644	5645	5638,7*	
5614	5610	5607	5607	5609,5	
—	—	—	—	5589,4	Mn-Linie
5587	5581	5580	5586	5584,6	
—	—	—	5575	5562,9*	
5549	—	—	—	5545,3*	
5511	—	—	—	5499,9*	
5473	—	—	—	5448,6	
—	—	—	—	5432,3	Mn-Linie
5427	5425	5423	5427	5423,0	
—	—	—	—	5394,3	Mn-Linie
5398	5388	5391	5400	5390,5	
5367	5359	5359	5368,5	5360,4	
—	—	—	5347	5336,2*	
5308	—	—	5318	5311,6	
5260	5267	—	5271	5268,3	
5223	5228	5229	5234	5230,9	
5189	5193	5192	5197	5192,2	
5155	5151	5157	5163	5159,1	
5135	5129	—	—	5133,8	
5089	5092	5099	—	5092,5	
5045	5048	5052	5055	5051,2	
5003	5004	5018	5018	5016,3	
4967	4969	4984	4976	4977,2	
—	—	—	—	4953,4*	
4943	4921	4943	4935	4931,6	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Lecoq	Lundström	Watts	Hartley	Casaretto	Bemerkungen
4903	—	4904	4896	4891,6	
4863	—	4862	4853	4850,3	
—	—	4836	—	4823,5	Mn-Linie
—	4820	—	—	4814,5	
—	—	4783	4776,5	4783,4	
—	—	—	—	4766,0	Mn-Linie
—	—	—	—	4762,4	
—	—	—	—	4754,0	Mn-Linie
—	—	—	4749,5	4741,6	
—	—	—	—	4737,0	
—	—	—	—	4732,8	
—	—	—	4696	4688,3	
—	—	—	4656	4646,6	
—	—	—	4600	4603,6	
—	—	—	4575	4583,7*	
—	—	—	—	4565,2	
—	—	—	—	4402,4	

Ferner liegen noch zum Vergleiche Messungen von Lockyer vor. Er hat die Wellenlänge der ersten Kante einer jeden der vier Hauptbandengruppen zu $\lambda = 6145, 5860, 5580, 5340$ ermittelt.

Die mit einem Sternchen versehenen Kanten sind von mir nicht gemessen worden, sondern ihre Lage wurde empirisch aus derjenigen der benachbarten ermittelt. Es sind dieses in der Mehrzahl die Kanten der von mir als Vorbanden bezeichneten Banden. Ferner befinden sich darunter einige Kanten aus den letzten Teilen der Gruppen, die sich nicht mit der zur Messung notwendigen Schärfe aus dem Liniengewirr abhoben, deren Vorhandensein aber durch die Lupe festgestellt wurde. Die zum Vergleiche herangezogenen Messungen Lecoqs sind diejenigen seines Spektrums mit mittlerem Funken (Spectres lumineux Text p. 114 und Atlas Tafel XVII), da dieses sich durch die große Anzahl und Stärke der Banden vor den anderen auszeichnet. Die Messungen von Hartley sind seiner Tabelle des Spektrums von Manganoxyd entnommen. (Flame Spectra at high temperatures, Teil II, Tabelle II.)

Der Vergleich der früheren Messungen untereinander und mit den meinigen zeigt, wie sehr jene unter sich und von den von mir ermittelten Werten abweichen. Diese Verschiedenheit rührt teilweise daher, daß die früheren Beobachter von Lecoq angefangen, meistens nicht die Kante, sondern die Mitte der Banden, den Punkt stärkster Intensität, gemessen haben. Weiterhin haben sie sich teils, was besonders auch von Lecoq gilt, anderer Normalen bedient,

und schließlich waren die ihnen zur Verfügung stehenden Instrumente sowohl hinsichtlich der Beobachtung und Dispersion, als auch in bezug auf die erreichbare Genauigkeit der Messungen teilweise noch sehr unvollkommen. Allen früheren Messungen fehlte namentlich ein Gitter größerer Dispersion, alle Spektren sind durch Prismen erzeugt.

Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß ca. 20 Bandenköpfe von mir zum ersten Male angegeben werden, namentlich alle im roten Teile des Spektrums liegenden.

Die zweite Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, nämlich etwas tiefer in den gesetzmäßigen Bau des Spektrums einzudringen, konnte ich nur hinsichtlich der Anordnung der Kanten lösen und auch hier nur innerhalb der durch die Dispersion des Gitters gesteckten Grenzen, wobei größere und kleinere Abweichungen je nach der Kantenschärfe unvermeidlich sind. Aufnahmen an einem Gitter größerer Dispersion würden wahrscheinlich genaueren Aufschluß geben und die vorhandenen Fehler beseitigen.

Bereits bei der Beschreibung des Spektrums erwähnte ich ganz allgemein die Regelmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Kanten zu Gruppen, die schon bei oberflächlicher Betrachtung in die Augen fällt. Sie legte den Gedanken nahe, zunächst hier nach einer gewissen zahlenmäßigen Regel zu forschen. Indem ich diesen Untersuchungen statt der Wellenlängen die Schwingungszahlen zugrunde legte, gelang es mir bald, sämtliche Kanten durchaus regelmäßig in folgende zehn Gruppen zu ordnen.

Tabelle 2.

Gruppe I.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	6678,9	1497,3	
			10,0
G	6634,2	1507,3	
			9,4
F	6593,2	1516,7	
			8,3
E	6557,2	1525,0	
			7,5
D	6525,2	1532,5	
			6,3
C	6498,6	1538,8	
			5,3
B	6476,3	1544,1	

Gruppe II.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
—	6404,0	1561,5	
			11,0
H	6359,1	1572,5	
			11,0
G	6315,3	1583,5	
			9,9
F	6275,9	1593,4	
			9,8
E	6237,4	1603,2	
			8,5
D	6204,7	1611,7	
			7,3
C	6176,7	1619,0	
			6,2
B	6153,1	1625,2	
			5,1
A	6133,8	1630,3	

Gruppe III.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	6064,3	1649,0	
			10,7
G	6025,3	1659,7	
			11,1
F	5985,2	1670,8	
			11,6
E	5943,9	1682,4	
			9,4
D	5911,0	1691,8	
			8,4
C	5881,8	1700,2	
			7,1
B	5857,2	1707,3	
			6,2
A	5836,0	1713,5	

Gruppe IV.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	5795,9	1725,4	
			13,3
G	5751,4	1738,7	
			11,6
F	5713,2	1750,3	
			11,8
E	5675,2	1762,1	
			11,3
D	5638,9	1773,4	
			9,3
C	5609,5	1782,7	
			7,9
B	5584,6	1790,6	
			7,0
A	5562,9	1797,6	

Gruppe V.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	5545,3	1803,2	
			14,9
G	5499,9	1818,2	
			17,0
F	5448,6	1835,2	
			8,8
E	5423,0	1844,0	
			11,1
D	5390,5	1855,1	
			10,4
C	5360,4	1865,5	
			8,5
B	5336,2	1874,0	

Gruppe VI.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	5311,6	1882,7	
			15,5
G	5268,3	1898,2	
			13,5
F	5230,9	1911,7	
			14,3
E	5192,2	1926,0	
			12,3
D	5159,1	1938,3	
			9,6
C	5133,8	1947,9	

Gruppe VII.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	5092,5	1963,7	
			16,0
G	5051,2	1979,7	
			13,8
F	5016,3	1993,5	
			15,7
E	4977,2	2009,2	
			9,6
D	4953,4	2018,8	
			8,9
C	4931,6	2027,7	

Gruppe VIII.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	4891,6	2044,3	
			17,4
G	4850,3	2061,7	
			15,1
F	4814,5	2076,8	
			13,8
E	4783,4	2090,6	
			9,2
D	4762,4	2099,8	
			9,2
C	4741,6	2109,0	

Gruppe IX.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
H	4732,8	2113,0	
			20,0
G	4688,3	2133,0	
			19,1
F	4646,6	2152,1	
			20,1
E	4603,6	2172,2	
			9,4
D	4583,7	2181,6	
			8,9
C	4565,2	2190,5	

Gruppe X.

Serie	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Δ
C	4402,4	2271,5	—

Diese Tabelle weist in zweifacher Hinsicht auf eine Gesetzmäßigkeit hin. Betrachtet man jede Gruppe von Bandenköpfen als eine zusammenhängende Bande — was durchaus auch dem Bilde des Spektrums entspricht — und zwar mit der ersten Bande als Kopf, so nehmen die Differenzen der Schwingungszahlen der einzelnen Kanten nach dem Ende der Bande hin beständig zu. Vergleicht man weiterhin die Differenzen der Schwingungszahlen der Kanten in den verschiedenen Gruppen miteinander, so zeigt sich, daß die entsprechenden Glieder der einzelnen Gruppen, die ich mit gleichen Buchstaben (entsprechend der nachfolgenden Serienanordnung) bezeichnet habe, eine ebenfalls stets wachsende Differenz der Schwingungszahlen zeigen und zwar nach der kurzwelligen Seite des Spektrums hin. Es läßt sich hieraus wohl vermuten, daß auch eine gewisse Gesetzmäßigkeit in der Lage entsprechender Kanten aus verschiedenen Gruppen zueinander vorliegt.

Die vorkommenden Abweichungen sind Messungsfehlern zuzuschreiben, die bei Anwendung größerer Dispersion wohl zweifellos verschwinden würden. Untersuche ich beispielsweise daraufhin eine der bedeutendsten vorkommenden Abweichungen, diejenige der Kante F in Gruppe V mit der Schwingungszahl $\frac{1}{\lambda} = 1835{,}2$, so ist leicht zu übersehen, daß sie offenbar einem Messungsfehler zuzuschreiben ist. Denn die Differenz der Schwingungszahlen der beiden benachbarten Kanten $\frac{1}{\lambda} = 1818{,}2$ und $\frac{1}{\lambda} = 1844{,}0$ beträgt 25,8. Sie läßt sich aber in die dem gesetzmäßigen Verlauf entsprechenden Teildifferenzen 13,5 und 12,3 zwanglos zerlegen. Hieraus würde sich für die Kante F als korrigierte Schwingungszahl $\frac{1}{\lambda} = 1831{,}7$ ergeben, und weiterhin wäre als Wellenlänge $\lambda = 5459{,}4$ einzusetzen.

Wie man sieht, würde dieser Wert auch im Gegensatz zu dem von mir gemessenen $\lambda = 5448{,}6$ von dem Werte Lecoqs nicht stärker abweichen, als die Mehrzahl der von mir bestimmten Kanten. Auf dieselbe Weise lassen sich leicht auch die Messungsfehler bei anderen Abweichungen erkennen.

Nachdem diese Anordnung in Gruppen getroffen war, gelang es mir auch nach mehreren vergeblichen Versuchen anderer Art, die Kanten zu Serien anzuordnen. Wie die nachfolgende Tabelle 3 zeigt, habe ich insgesamt acht Serien angenommen, die mir gestatten, sämtliche Kanten mit Ausnahme einer einzigen einzuordnen.

Tabelle 3.

Serie A.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1630,3			
		83,2		−0,5
2	1713,5		+0,9	
		84,1		+0,4
3	1797,6			

Mittel der $\Delta_1 = 83{,}7$

Serie B.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1544,1			
		81,1		−1,4
2	1625,2		+1,0	
		82,1		−0,4
3	1707,3		+1,2	
		83,3		+0,8
4	1790,6		+0,1	
		83,4		+0,9
5	1874,0			

Mittel der $\Delta_1 = 82{,}5$

Serie C.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1538,8			
		80,2		−1,2
2	1619,0		+1,0	
		81,2		−0,2
3	1700,2		+1,3	
		82,5		+1,1
4	1782,7		+0,3	
		82,8		+1,4
5	1865,5		−0,4	
		82,4		+1,0
6	1947,9		−2,6	
		79,8		−1,6
7	2027,7		+1,5	
		81,3		−0,1
8	2109,0		+0,2	
		81,5		+0,1
9	2190,5		−0,5	
		81,0		−0,4
10	2271,5			

Mittel der $\Delta_1 = 81{,}4$

Serie D.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1532,5			
		79,2		−1,9
2	1611,7		+0,9	
		80,1		−1,0
3	1691,8		+1,5	
		81,6		+0,5
4	1773,4		+0,1	
		81,7		+0,6
5	1855,1		+1,5	
		83,2		+2,1
6	1938,3		−2,7	
		80,5		−0,6
7	2018,8		+0,5	
		81,0		−0,1
8	2099,8		+0,8	
		81,8		+0,7
9	2181,6			

Mittel der $\Delta_1 = 81{,}1$

Serie E.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1525,0			
		78,2		−2,7
2	1603,2		+1,0	
		79,2		−1,7
3	1682,4		+0,5	
		79,7		−1,2
4	1762,1		+2,2	
		81,9		+1,0
5	1844,0		+0,1	
		82,0		+1,1
6	1926,0		+1,2	
		83,2		+2,3
7	2009,2		−1,8	
		81,4		+0,5
8	2090,6		+0,2	
		81,6		+0,7
9	2172,2			

Mittel der Δ_1 = 80,9

Serie F.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1516,7			
		76,7		−2,8
2	1593,4		+0,7	
		77,4		−2,1
3	1670,8		+2,1	
		79,5		+0,0
4	1750,3		+5,4	
		84,9		+5,4
5	1835,2		−8,4	
		76,5		−3,0
6	1911,7		+5,3	
		81,8		+2,3
7	1993,5		+1,5	
		83,3		−3,8
8	2076,8		−7,4	
		75,9		−3,6
9	2152,1			

Mittel der Δ_1 = 79,5

Serie G.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1507,3			
		76,2		−3,0
2	1583,5		+0,0	
		76,2		−3,0
3	1659,7		+2,8	
		79,0		−0,2
4	1738,7		+0,5	
		79,5		+0,3
5	1818,2		+0,5	
		80,0		+0,8
6	1898,2		+1,5	
		81,5		+2,3
7	1979,7		+0,5	
		82,0		+2,8
8	2061,7		−9,3	
		71,3		−7,9
9	2133,0(?)			

Mittel der Δ_1 = 79,2
(nur 1—8 berücksichtigt)

Serie H.

Nr.	$\frac{1}{\lambda}$	Δ_1	Δ_2	Abweichung vom Mittel der Δ_1
1	1497,3			
		75,2		−2,9
2	1572,5		+1,3	
		76,5		−1,6
3	1649,0		−0,1	
		76,4		−1,7
4	1725,4		+1,5	
		77,9		−0,2
5	1803,3		+1,5	
		79,4		+1,3
6	1882,7		+1,6	
		81,0		+2,9
7	1963,7		−0,4	
		80,6		+2,5
8	2044,3		−11,9	
		68,7		−9,4
9	2113,0(?)			

Mittel der Δ_1 = 78,1
(nur 1—8 berücksichtigt)

Die Tabelle zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gruppenanordnung, daß das Mittel der Δ_1 der einzelnen Serien ebenfalls wächst. Ein konstanter Wert der zweiten Differenzen erscheint innerhalb der einzelnen Serien wahrscheinlich. Auch für sie gilt in gleichem Umfange, wie für die Gruppen, die Annahme

von Messungsfehlern bei größeren Abweichungen. Eine Aufnahme an einem Gitter größerer Dispersion würde, wie schon bemerkt, diese Fehler zum großen Teil beseitigen. Sie würde auch die Frage beantworten, ob noch andere Gesetzmäßigkeiten bei diesem Spektrum vorkommen können. Meine Aufnahmen boten für solche keine Anhaltspunkte.

Um nun wenigstens ein Bild von dem Bau des Spektrums zu geben, füge ich als Tab. 4 eine Zusammenstellung von Tab. 2 und 3 an, welche in übersichtlicher Weise an der Hand der Schwingungszahlen die Struktur des Gesamtspektrums wiedergibt (siehe S. 402).

Bereits in dem historischen Überblick über die bisherigen Untersuchungen des Manganbandenspektrums glaube ich gezeigt zu haben, wie wenig heute noch die Frage seiner Zugehörigkeit zum Elemente oder einer Verbindung geklärt ist. Sie ist bei ihm ebensowenig entschieden, wie bei einer Reihe anderer uns bekannten Verbindungsspektren. Zwar geht die heute wohl hauptsächlich vertretene Ansicht dahin, daß Bandenspektren im allgemeinen durch das Molekel hervorgerufen werden, während die Erzeugung von Linienspektren den Atomen zugeschrieben wird. Aber auch dieses Ergebnis der Untersuchungen scheint nicht einmal mit ziemlicher Sicherheit festzustehen. Eine im Jahre 1894 durch Eder und Valenta veröffentlichte Untersuchung über das Spektrum des Quecksilbers scheint vielmehr zu zeigen, daß auch einfache Atome Bandenspektra hervorrufen können.

Hinsichtlich des von mir untersuchten Bandenspektrums, das bei Einführung von Manganchlorür in die Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme entsteht, nimmt nun Hartley in der bereits an anderer Stelle besprochenen Arbeit aus dem Jahre 1894 an, daß es dem Element Mangan selbst seinen Ursprung verdanke, eine Ansicht, die vor ihm in der ganzen Reihe der Beobachter nur Plücker und Hittorf vertreten haben. Er stützt sich dabei hauptsächlich auf die Tatsachen, daß erstens das Spektrum vom Metall in der Reduktionsflamme hervorgebracht wird und verschwindet, wenn eine Spur von Sauerstoff vorhanden ist, und daß zweitens es vom Manganoxyd, welches 60 % Mangan enthält, schwächer hervorgebracht wird, als vom Spiegeleisen, welches 18—20 % und Manganeisen, welches 80 % Mangan enthält. In derselben Arbeit und weiterhin noch in einer späteren, die von ihm und Ramage im Jahre 1901 veröffentlicht wurde, hat Hartley dann noch eine Reihe von Flammenspektren untersucht und die uns bisher bekannte Zahl von

Gruppe / Serie	X		IX		VIII		VII		VI		V		IV		III		II		I
Serie	—		—		—		—		—		—		—		—		1561,5		—
																	11,0		
H	—		2113,0	**68,7**	2044,3	**80,6**	1963,7	**81,0**	1882,7	**79,4**	1803,3	**77,9**	1725,4	**76,4**	1649,0	**76,5**	1572,5	**75,2**	1497,3
			20,0		17,4		16,0		15,5		14,9		13,3		10,7		11,0		10,0
G	—		2133,0	**71,3**	2061,7	**82,0**	1997,7	**81,5**	1898,2	**80,0**	1818,2	**79,5**	1738,7	**79,0**	1659,7	**76,2**	1583,5	**76,2**	1507,3
			19,1		15,1		13,8		13,5		17,0		11,6		11,1		9,9		9,4
F	—		2152,1	**75,9**	2076,8	**83,3**	1993,5	**81,8**	1911,7	**76,5**	1835,2	**84,9**	1750,3	**79,5**	1670,8	**77,4**	1593,4	**76,7**	1516,7
			20,1		13,8		15,7		14,3		8,8		11,8		11,6		9,8		8,3
E	—		2172,2	**81,6**	2090,6	**81,4**	2009,2	**83,2**	1926,0	**82,0**	1844,0	**81,9**	1762,1	**79,7**	1682,4	**79,2**	1603,2	**78,2**	1525,0
			9,4		9,2		9,6		12,3		11,1		11,3		9,4		8,5		7,5
D	—		2181,6	**81,8**	2099,8	**81,0**	2018,8	**80,5**	1938,3	**83,2**	1855,1	**81,7**	1773,4	**81,6**	1691,8	**80,1**	1611,7	**79,2**	1532,5
			8,9		9,2		8,9		9,6		10,4		9,3		8,4		7,3		6,3
C	2271,5	**81,0**	2190,5	**81,5**	2109,0	**81,3**	2027,7	**79,8**	1947,9	**82,4**	1865,5	**82,8**	1782,7	**82,5**	1700,2	**81,2**	1619,0	**80,2**	1538,8
											8,5		7,9		7,1		6,2		5,3
B	—		—		—		—		—		1874,0	**83,4**	1790,6	**83,3**	1707,3	**82,1**	1625,2	**81,1**	1544,1
													7,0		6,2		5,1		
A	—		—		—		—		—		—		1797,6	**84,1**	1713,5	**83,2**	1630,3		—

Bandenspektren der Elementarsubstanzen bedeutend erweitert. Namentlich hat er hier an einer Reihe von Metallen gezeigt, daß auch sie sehr wohl Bandenspektren erzeugen können, was wir bis dahin hauptsächlich von Metalloiden wußten.

Einen wesentlichen Beitrag zu dieser Frage lieferte nun in jüngster Zeit eine im Bonner Physikalischen Institut angefertigte Arbeit von Olmstedt, veröffentlicht 1906. Er hat eingehend eine ganze Anzahl von Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen der alkalischen Erden untersucht und äußert sich über ihren Charakter folgendermaßen: „Das Spektrum jeder Verbindung enthält einige Bänder, welche sich in allen Verbindungen desselben Metalls wiederfinden. Diese Bänder können in zwei Klassen geteilt werden: Solche, welche schmal, unscharf und abschattiert nach Rot oder Violett sind und solche, welche breit sind, gewöhnlich auflösbar, scharfe Kanten haben, die gewöhnlich durch ein Linienpaar bezeichnet sind, und welche nach Rot abschattiert sind.“ Die Banden der ersten Art nun hält Olmstedt für Verbindungsbanden, diejenigen der zweiten Art, welche Kannelierungen bilden, jedoch für Metallbanden, wobei er in der Begründung unter anderem auf die große Strukturübereinstimmung hinweist, die zwischen ihnen und den von Hartley beobachteten Metallbanden vorhanden sei.

Betrachtet man nun hinsichtlich dieser von Olmstedt aufgestellten Unterscheidungsmerkmale die von mir erhaltenen Manganbanden, so ist nicht zu verkennen, daß sie in ihrer Mehrzahl die von ihm angegebenen Eigenschaften der Banden zweiter Art in starkem Maße besitzen, also als Metallbanden anzusehen wären. Ich halte es deshalb für wahrscheinlich, daß das von mir erhaltene Spektrum ein Metallbandenspektrum des Elementes Mangan selbst ist, ohne aber damit die Frage der Zugehörigkeit in bestimmtem Sinne entscheiden zu wollen. Dieses ist mir schon aus dem Grunde nicht möglich, weil hierzu eine Reihe vergleichender Untersuchungen notwendig gewesen wäre, die nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit lagen. Ich habe mich deshalb auch in ihrem Titel auf die Angabe der Erzeugung des Spektrums beschränkt und seine Zugehörigkeit durchaus zweifelhaft gelassen.

Jedenfalls läßt sich eine derartige Annahme über die Zugehörigkeit des Manganbandenspektrums sehr gut in Einklang bringen mit der von mir und vielen anderen angeführten Beobachtung, daß alle Manganverbindungen im wesentlichen dasselbe Spektrum zeigen, eine Tatsache, die hauptsächlich für seinen Charakter als Verbin-

dungsspektrum ins Feld geführt wurde. Die beobachteten Banden sind dann wahrscheinlich großenteils Metallbanden gewesen und treten bei allen Verbindungen des Mangans auf.

Literatur.

L. Börsch, Das Bandenspektrum des Bariums. Inaug.-Diss., Bonn 1909.

G. L. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wien. Ber. **76.** II. 499—517. 1877.

Eder und E. Valenta, Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers. Denkschr. der math. phys. Cl. der Wien. Acad. **61.** 1894.

W. N. Hartley, Flame Spectra at high temperatures.
Phil. Transact. **185** A. I. 161—212. 1894.
Phil. Transact. **185** A. II. 1029—1091. 1894.

W. N. Hartley und H. Ramage, Banded flame spectra of metals. Dublin Transact. (2) **7.** 339—352. 1901.

P. Kien, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorid. Inaug.-Dissertation. Bonn 1908.

H. Kayser, Spektralanalyse 1883.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I, II.

A. von Lichtenfels, Ein Beitrag zur Analyse der Bessemerflamme. Dinglers polytechn. Journal. **191.** 1869.

G. D. Liveing und Dewar, Spectroscopic Studies on Gaseous Explosions. Proc. Roy. Soc. **36.** 471 ff. 1884.

J. N. Lockyer, Researches on the Spectra of Meteorites (a report to the Solar Physics Commitee). Proc. Roy. Soc. **43.** 117 ff. 1888.

J. N. Lockyer and W. Roberts, On the Absorptionsspectra of metals volatilized by the Oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23.** 344 ff. 1875.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Text und Atlas. 1874. Paris, Gauthier-Villars.

Lecoq de Boisbaudran, C. R. **76.** 1873.

Lundström, Flame spectra observed at Swedish Bessemer Works. Proc. Roy. Soc. **59.** 76—98. 1895.

A. Mitscherlich, Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **116.** 499 bis 507. 1862.

A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 459—488. 1864.

J. Müller, Spectralia. Pogg. Ann. **128.** 335—336. 1866.

Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss., Bonn 1906.

J. Plücker und W. Hittorf, On the Spectra of ignited Gases and Vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Transact. **155.** I. 1—29. 1865.

H. A. Rowland, Preliminary table of the solar spectrum wave lengths. Astrophys. Journal. **1—6.** 1895—1898.

R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen. Jahresbericht der bündnerischen naturf. Gesellschaft 1860. Pogg. Ann. **115.** 242—266, 425—451. 1862.

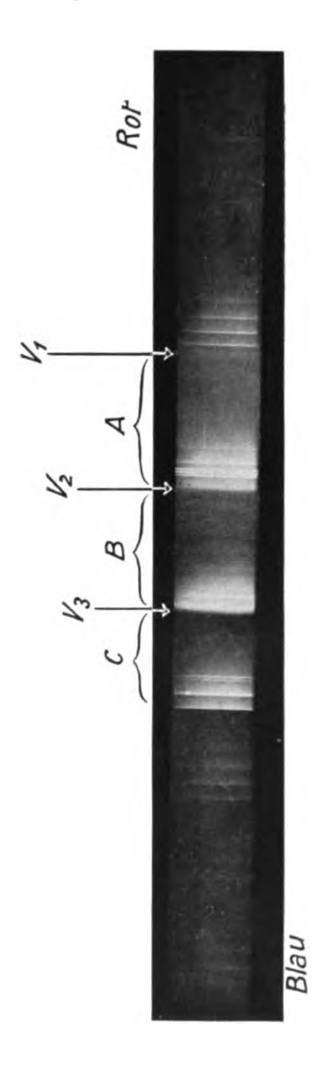
Otto Vogel, Über die Anwendung der Leuchtgas-Sauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie. **V.** 42. 1894.

M. Watts, On the spectrum of the Bessemerflame. Phil. Mag. (4) **34.** 437 bis 440. 1867.

M. Watts, On the spectrum of the Bessemerflame. Phil. Mag. (4) **45.** 81 bis 90. 1873.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Manganbandenspektrum.



Hermann Casaretto.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VIII. Band. 1910. Heft 12.

Untersuchungen im langwelligen Teil des Stickstoffbandenspektrums.

Von

Reiner von der Helm.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

Nach der Faraday-Maxwellschen Theorie sind die Lichtschwingungen dadurch zu erklären, daß das Atom oder Molekül des emittierenden Körpers aus irgend welchen Ursachen[1]) in Schwingungen gerät. Diese Schwingungen übertragen sich auf den in die ponderabele Materie eingebetteten Lichtäther, der seinerseits auf den außerhalb befindlichen freien Äther wirkt und in ihm elektromagnetische Wellen, die Lichtschwingungen erzeugt. Die erregten Schwingungen werden nicht in allen Fällen die gleichen sein können; sie werden im wesentlichen abhängen von der materiellen Beschaffenheit des emittierenden Körpers, von der Lage seiner Teilchen gegeneinander, aber auch von der Art der Anregung, die die Teilchen empfangen. Bestimmteres über die hier gestreifte Abhängigkeit wissen wir nicht. Sicher ist nur, daß eine solche gesetzmäßige Abhängigkeit bestehen muß.

In der neuesten Zeit ist an die Stelle der elektromagnetischen Lichttheorie die Elektronentheorie getreten. Diese Theorie, die sich seit der Mitte der neunziger Jahre aus den Erscheinungen bei Kathodenstrahlen entwickelt hat, gewinnt zurzeit immer mehr an Boden und beginnt allmählich unsere gesamte Physik zu beherrschen. Auch der Spektroskopie hat sie u. a. durch die schöne und einfache Erklärung des Zeemanphänomens wesentliche Dienste geleistet, wenn auch hier nach neueren Untersuchungen die Verhältnisse nicht so einfach zu liegen scheinen, wie man anfangs an-

---

[1]) Über die Frage, welches diese Ursachen seien, also auf Kosten welcher Energie in den einzelnen Fällen das Leuchten entsteht, darüber sind die mannigfachsten Hypothesen aufgestellt worden. Ich verweise auf Kayser: Spektr., Bd. II, Kap. II und III. Gerade in allerjüngster Zeit gewinnt die Frage erneut an Interesse.

zunehmen wohl berechtigt war. Insbesondere bietet das ungleichmäßige Verhalten der Bandenspektren gewisse Schwierigkeiten, für die sich eine völlig befriedigende Erklärung bis jetzt noch nicht hat finden lassen. Nach der Elektronentheorie haben wir uns das Atom zusammengesetzt zu denken aus einem positiven Kern, auf dem sich negative elektrische Teilchen, die Elektronen befinden. Die Lichtwellen sollen nun nicht durch Schwingungen des Molekels oder des Atoms selbst, sondern durch Bewegungen der auf dem Atom befindlichen Elektronen verursacht sein. Für die uns interessierende Frage bietet die Elektronentheorie nichts wesentlich Neues. Im Prinzip kommen wir auf dasselbe hinaus. In beiden Fällen haben wir in den Lichtstrahlen die durch ihre Wellenlänge und ihre Schwingungszahl voneinander unterschiedenen Schwingungen des Äthers zu sehen, in den Schwingungszahlen der Spektrallinien also diesen Schwingungen entsprechende Größen.

Wenn nun den Schwingungen des Äthers die Schwingungszahlen der Spektrallinien entsprechen müssen, jenen ersteren aber ein gesetzmäßiger durch die oben angedeuteten Faktoren bedingter Verlauf zugeschrieben werden muß, so dürfen wir auch zwischen den Schwingungszahlen der Spektrallinien der verschiedenen Körper gesetzmäßige Beziehungen erwarten und es muß sich demnach der Bau der Spektren durch mathematische Gleichungen darstellen lassen. Der Aufgabe, solche mathematische Beziehungen im Bau der Spektren nachzuweisen, hat man sich schon verhältnismäßig früh und, wie wir sagen können, mit Erfolg zugewandt. In den achtziger Jahren wurden fast gleichzeitig für die Linien- und Bandenspektren Formeln aufgestellt, die uns die vollständige Auflösung der Spektren in einzelne Serien gestatten. Für die Linienspektren wurde die Aufgabe gelöst von Kayser und Runge und fast gleichzeitig von Rydberg. Die von den Genannten aufgestellten Formeln sind bisher an zahlreichen Beispielen geprüft und in ihrer Richtigkeit bestätigt worden, so daß wir die Frage nach Bau und Struktur der Linienspektren als endgültig gelöst betrachten dürfen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Bandenspektren. Obwohl hier ganz im Gegensatz zu den scheinbar regellos gebauten Linienspektren die Gesetzmäßigkeit des Baues beim ersten Blick in die Augen springt, gelang es bis heute nicht, eine auf genügende experimentelle Untersuchungen gestützte definitive Entscheidung zwischen den einzelnen bisher aufgestellten Theorien zu fällen. Die Gründe hierfür sind verschiedener Art. Zunächst ist eine so umfang-



reiche experimentelle Prüfung wie bei den Linienspektren hier gar nicht möglich. Denn die meisten Bandenspektren sind derartig lichtschwach, daß ihre photographische Aufnahme an unseren großen Gittern direkt hoffnungslos erscheint. Und in manchen Fällen, wo sie gelungen scheint, ist das durch die photographische Aufnahme gegebene Bild äußerst lückenhaft und unvollständig. Meist erscheinen nur die Anfänge der Banden auf den Platten, während, wie wir später sehen werden, zu einer Entscheidung zwischen den beiden Haupttheorien, der Deslandresschen und der Thieleschen eine genaue Kenntnis der Bandenenden, wenigstens der vom Kopf weiter abliegenden Linien unerläßlich ist. In anderen Fällen reicht auch die Dispersion unserer größten Gitter bei weitem nicht aus, um die Bandenköpfe in Linien aufzulösen. In wieder anderen Fällen sind die Banden derart durch- und übereinander gelagert, daß wir statt der ursprünglichen regelmäßigen Form nur noch ein Liniengewirre ohne jede Regelmäßigkeit vor uns zu haben vermeinen. Die Köpfe treten nur noch durch ihre stärkere Intensität etwas hervor, wiewohl man auch in dieser Beziehung vor Täuschung nie sicher ist. Denn oft genug macht eine Linienanhäufung den Eindruck eines Bandenkopfes und mancher wirkliche Kopf verschwindet unter einem Wust von Linien fast vollständig.

Daß unter diesen Umständen eine experimentelle Prüfung der aufgestellten Formeln nicht wenig erschwert ist, wird ohne weiteres einleuchten, und es kann nach dem Gesagten nicht wundernehmen, wenn die Frage nach Bau und Struktur der Bandenspektren eine endgültige Lösung noch nicht gefunden hat.

Die vorliegende Arbeit nun, die ich auf Anraten meines hochverehrten Lehrers, des Geh. Regierungsrats Herrn Prof. Dr. Kayser am physikalischen Institut der Bonner Universität unternommen habe, soll einen weiteren kleinen Beitrag liefern zur Kenntnis der Bandenspektren. Sie hat zum Gegenstand den langwelligen Teil des Stickstoffbandenspektrums, etwa von $\lambda = 6900$ Å.-E. bis $\lambda = 5000$ Å.-E. Die Arbeit hatte insofern einen besonderen Reiz, als es gerade Teile des Stickstoffspektrums waren, auf deren experimentelle Untersuchung gestützt, seinerzeit Deslandres seine Gesetze über die Struktur der Bandenspektren aufstellte. Bevor ich auf meine eigenen Untersuchungen eingehe, will ich einen kurzen Überblick geben über die früher über das Stickstoffspektrum veröffentlichten Arbeiten.

Frühere Arbeiten.

Das Stickstoffspektrum ist, wie wohl kaum ein anderes Spektrum der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Seit seiner Entdeckung durch Angström und van der Willigen sind, wie mir Herr Geheimrat Kayser mitteilte, bis jetzt gegen 150 Abhandlungen erschienen, die sich ganz oder zum Teil mit diesem Spektrum befassen. Auf alle diese Arbeiten einzugehen, kann hier nicht beabsichtigt sein. Nur das Wichtigste soll kurz Erwähnung finden. Der natürlich gebotene Weg dabei wäre, in der historisch gegebenen Reihenfolge, in der die Arbeiten entstanden sind, vorzugehen. Allein die dabei nicht zu umgehenden Wiederholungen und Verweise auf Vorhergehendes lassen das Einschlagen dieses Weges nicht ratsam erscheinen. Ich will statt dessen das mir von Bedeutung Erscheinende der Reihe nach im Zusammenhange behandeln. Vorher gebe ich eine Übersicht über die von mir benutzte Literatur.

Literaturübersicht.

1. Plücker and Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155.** 1. 1865.
2. Schuster, On the spectrum of Nitrogen. Proc. of Roy. Soc. **XX.** 484. 1871/72.
3. Wüllner, Über die Spektra der Gase in Geißlerschen Röhren. Pogg. Ann. **147.** 321. 1872 und **149.** 103. 1873.
4. Ångström et Thalén, Recherches sur les spectres des métalloides. **9.** Serie III. 1874.
5. Hasselberg, Zur Spektroskopie des Stickstoffs. **32.** Ser. VII. 1884.
6. Wüllner, Über den allmähligen Übergang der Gasspektra in ihre verschiedenen Formen. Wied. Ann. **38.** 619. 1889.
7. Deslandres, Spectres des bandes ultra-violets des métalloides avec une faible Dispersion. Ann. Chim. Phys. **15.** 5. Ser. VI. 1888.
8. Deslandres, Spectre de bandes de l'azote; son origine. Compt. rend. **101.** 1885.
9. Goldstein, Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Ber. d. deutsch. phys. Ges. 1904. 315.
10. Schmidt, Über den Einfluß der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen. Ann. d. Phys. (4) **1.** 625. 1900.
11. Trowbridge and Richards, The multiple spectra of gases. Phil. Mag. **43.** 135. Ser. V. 1900.
12. Lewis, The afterglow of metallic vapors in nitrogen; a new band spectrum. Astroph. Journ. **XX.** 49. 1904.
13. Lewis, Notes on the spectra of nitrogen and its oxides. Astroph. Journ. **XX.** 58. 1904.
14. Goldstein, Über Spektra von Gasgemengen und von Entladungshüllen. Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1899—1902. (2.) 110.

15. Hartley and Adeney, Measurements of the wave lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** 63. 1884.
16. Deslandres, Loi générale de distribution des raies dans les spectres de bandes. Verification précise avec le deuxième groupe de bandes de l'azote. Compt. rend. **138.** 317. 1904.
17. Hermesdorf, Über Messungen im Stickstoffspektrum. Bonner Diss. 1902 u. Drud. Ann. **11.** 161. 1903.
18. Plücker, Fortgesetzte Beobachtung über elektrische Entladung. Pogg. Ann. **105.** 67. 1858.
19. Goldstein, Über Sauerstoffentziehung durch Platin. Ber. d. chem. Ges. **37.** 4. 1904.
20. Coblentz, Infra-red emission spectra. Phys. Rev. **22.** 1. 1906.
21. Deslandres, Sur les spectres de bandes de l'azote. Compt. rend. **134.** 747. 1902.
22. Cuthbertson, Arrangement of bands in the first group of the positiv bande-spectrum of nitrogen. Phil. Mag. **III.** 348. 1902. Ser. VI.
23. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes commune à plusieurs spectres de bandes; analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. Compt. rend. **104.** 972. 1887.
24. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. Compt. rend. **103.** 375. 1886.
25. Hasselberg, Sur le spectre à bandes de l'azote et son origine. Mem. soc. spettrosc. Ital. **15.** 1. 1886.
26. P. Smyth, Trans. Roy. Soc. Edingburgh. **32.** III. 415. 1887.
27. Schuster, Über das Spektrum des Stickstoffs. Pogg. Ann. **147.** 106. 1872.
28. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei Glimmentladung. Wied. Ann. **40.** 1. 1890.
29. Zehnder, Über Natriumstickstoff. Wied. Ann. **52.** 56. 1894.
30. Salet, Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins dans les tubes de Geissler. Compt. rend. **82.** 223 u. 274. 1876.
31. Salet, On the spectra of Nitrogen and the alcali-métals in Geissler tubes. Phil. Mag. (5) **1.** 331. 1876.
32. Schuster, On the spectrum of Nitrogen. Phil. Mag. (4) **44.** 537.
33. Watts, Index of Spectra.

Linien- und Bandenspektrum des Stickstoffs.

Es gibt, wie bekannt, der Hauptsache nach zwei Spektren, die man als Stickstoffspektren bezeichnet, ein Linien- und ein Bandenspektrum. Die ersten, die die Tatsache, daß man von demselben Körper zwei ganz verschiedene Spektren erhalten könne, klar ausgesprochen haben, sind Plücker und Hittorf (1865)[1]: „There is a certain number of elementary substances, which, when differently heated, furnish two kinds of spectra, of a quite different charakter, not having any line or any band in common.“ Das Auftreten ver-

schiedener Spektra findet nach ihnen, wie man sieht, ihre Erklärung in dem Leuchten bei verschiedenen Temperaturen. Den genauen Nachweis für ihre Behauptung führen die Verfasser am Stickstoffspektrum, welches in einer Geißlerröhre erzeugt, unter gewöhnlichen Umständen sich als Bandenspektrum, beim Einschalten genügend starker Kondensatoren aber sich als Linienspektrum darstellt. Linien- und Bandenspektrum lassen sich so beliebig ineinander überführen. Der Übergang ist kein kontinuierlicher, er erfolgt plötzlich. Unter günstigen Umständen kann man auch Linien- und Bandenspektrum zu gleicher Zeit beobachten. Das Bandenspektrum wird Spektrum erster, das Linienspektrum Spektrum zweiter Ordnung genannt, eine Bezeichnung, die, so unglücklich sie auch gewählt ist, in der nachfolgenden Literatur vielfach beibehalten wird. Trockene Luft ergibt dieselben Resultate wie reiner Stickstoff.

Bei dem damaligen Stande der Spektroskopie kann es nicht wundernehmen, daß die Behauptung Plückers und Hittorfs starken Widerspruch fanden. Kein geringerer als Ångström war es, der in den Compt. rend. die Behauptung aufstellte, daß Bandenspektren, die ja so charakteristisch für die Metalloxyde seien, nach seiner Überzeugung niemals bei elementaren Gasen gefunden würden, daß also nur das Linienspektrum dem eigentlichen Stickstoffe angehöre. Untersuchungen, die daraufhin Schuster[2, 32]) anstellte, führten zu dem gleichen Resultat, das sich kurz in die Sätze zusammenfassen läßt:

1. Reiner Stickstoff liefert nur ein Spektrum und zwar ein Linienspektrum.

2. Das Bandenspektrum, was man beim Leuchten mit Stickstoff gefüllter Röhren erblickt, rührt von Oxyden des Stickstoffes her, die sich unter dem Einflusse des elektrischen Funkens bilden.

Schuster führt mannigfache Untersuchungen zur Stütze seiner Behauptung an. Ihr Resultat ist die Tatsache, daß jedesmal, wenn das Bandenspektrum sichtbar wurde, der Nachweis von Sauerstoff geliefert werden konnte. War das nicht der Fall, so erschien unter allen Druckverhältnissen nur das Linienspektrum.

Dieser Arbeit folgt kurz darauf eine Entgegnung von Wüllner,[3]) der von neuem die Zugehörigkeit beider Spektren zum Stickstoff dartun will. Einen Fortschritt gegen die Plücker-Hittorfsche Arbeit enthält die Abhandlung insofern, als die Ursache für die verschiedenen Stickstoffspektren nicht in einem Leuchten bei verschiedener Temperatur gesehen, sondern als wesentlich durch die

Art der Entladung bedingt betrachtet wird. Das Linienspektrum ist das Spektrum des eigentlichen elektrischen Funkens, das Bandenspektrum das der Lichthülle. Die Schusterschen Versuche erklärt der Verfasser dann so, daß bei der Schusterschen Behandlung der Spektralröhren (mit Na) nur Funkenentladungen aufgetreten, also nur die Entstehung eines Linienspektrums möglich gewesen sei. Er wiederholt dann die Schusterschen Versuche und findet, daß auch hier bei passendem Vorgehen beide Spektren erhalten werden können.

Die Schusterschen Arbeiten sind in der Folgezeit der Gegenstand lebhafter Erörterung gewesen. Sie werden von Salet[30, 31]) wiederholt, der findet, daß sich bei der Schusterschen Versuchsanordnung Verbindungen von Stickstoff mit Natrium bilden, die eine immer größer werdende Evakuation der Röhre und damit das Auftreten des Linienspektrums zur Folge haben. Warburg[28]) umgekehrt findet keine Spur einer „Stickstoffabsorption" durch Natrium. Eine Aufklärung bringt schließlich eine Arbeit von Zehnder[29]): Natrium absorbiert im allgemeinen den Stickstoff nicht; nur wenn die Kathode mit Natriumpartikeln behaftet ist, tritt diese Absorption und damit das Erscheinen des Linienspektrums auf.

Ohne auf die früheren Arbeiten zurückzukommen, nehmen 1874 Ångström und Thalén die Frage nach dem Ursprung der beiden Spektren wieder auf. Die Untersuchung führt zu dem Resultat, daß das Linienspektrum dem reinen Stickstoff, das Bandenspektrum dem Stickstoffdioxyd zuzuweisen sei. Daß man auch bei Anwendung von reinstem Stickstoff unter Umständen das Bandenspektrum erhält, ist durch Spuren von Wasser oder Luft zu erklären, die sich auch beim sorgfaltigsten Arbeiten immer in der Röhre finden werden. Eine Reihe hübscher Experimente sollen zur Stütze des Gesagten dienen. Weitere Abhandlungen scheinen vorab nicht erfolgt zu sein. Die Mehrzahl der damaligen Physiker ist der letztgenannten Ansicht nicht gefolgt. Zehn Jahre später bemerkt Hasselberg[5]) „daß alle drei Spektren — hinzukommt das inzwischen entdeckte Spektrum des negativen Poles — dem Stickstoff selber und keines seiner Verbindungen angehören, dürfte nunmehr keinem Zweifel unterliegen". Die verschiedenen Spektren sind nach Hasselberg bedingt durch verschiedene Stufen der Molekularanordnung, hervorgebracht durch verschiedene Temperaturgrade. Wenn wir dabei annehmen, daß in der benutzten Röhre die Temperatur nicht überall konstant zu sein braucht, so läßt sich auch

das Auftreten verschiedener Spektren zu gleicher Zeit ungezwungen erklären.

Einen ganz isolierten Standpunkt nimmt 1889 Wüllner[6]) ein. Nach ihm besteht ein fundamentaler Unterschied zwischen Linien- und Bandenspektrum überhaupt nicht. Das Linienspektrum ist nur das unvollkommenere Spektrum. Zum Beweise beruft Wüllner sich auf frühere Arbeiten, in dem es ihm gelungen sei, allein durch Druckzunahme das Bandenspektrum in das Linienspektrum kontinuierlich überzuführen. In dieser Arbeit glaubt er feststellen zu können, daß viele Linien des Linienspektrums mit den Maximis eines Stickstoffspektrums, das sich aus dem ursprünglichen Bandenspektrum kontinuierlich entwickeln läßt, zusammenfallen. Beigefügte Messungen sollen das Gesagte bestätigen. Die Unhaltbarkeit dieser Ansicht braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden. Wenn dann Wüllner noch daraufhinweisen zu müssen glaubt, daß ja auch das Bandenspektrum des Stickstoffes, wie Hasselberg gezeigt habe und wie auch bei ihm in Erscheinung getreten sei, sich in einzelne Linien auflösen lasse, also „eigentlich ein Linienspektrum sei", so ist das eine Bemerkung, die für das Jahr 1889 m. E. wenig mehr verständlich ist.

Im folgenden sollen nun kurz Erscheinungen besprochen werden, die innerhalb des Bandenspektrums beobachtet worden sind und die mit dem vorher Besprochenen in engem Zusammenhang stehen.

Eigentümlichkeiten beim Bandenspektrum.

Schon 1865 hatten Plücker und Hittorf[1]) gezeigt, daß die beiden Enden des Bandenspektrums ein völlig verschiedenes Aussehen haben. Die Mitte ist etwas verschwommen. Das drängte ihnen die Vermutung auf, daß das Bandenspektrum vielleicht aus zwei gesonderten im grünen übereinander fallenden Spektren bestehe, und sie suchen die beiden Teile — ich will sie in Zukunft kurz den roten und den violetten Teil nennen — getrennt zu erhalten, indem sie den einen Teil des Spektrums zum Verschwinden bringen. Die Versuche führen zu dem Resultate, daß das Bandenspektrum wirklich aus zwei gesonderten Spektren besteht, die nach Ansicht der Verfasser ihren Ursprung allotropen Modifikationen verdanken. Zu diesen drei Spektren, wenn man so sagen will, tritt in den folgenden Jahren noch das Spektrum des negativen Poles.

Um die Mitte der achtziger Jahre beschäftigt sich dann Des-



landres[7, 8]) mit unserem Gegenstand. Er teilt das gewöhnliche Bandenspektrum in drei Teile:

1. Von $\lambda = 700\,\mu\mu$ bis gegen $\lambda = 500\,\mu\mu$
2. Von $\lambda = 500\,\mu\mu$ bis $\lambda = 280\,\mu\mu$
3. Von $\lambda = 300\,\mu\mu$ bis $\lambda = 200\,\mu\mu$.

Jede dieser drei Bandengruppen ist anders gebaut und hat nach Deslandres ihren besonderen Ursprung. Die dritte Gruppe glaubt er mit Sicherheit einem Oxydationsprodukte des Stickstoffes zuschreiben zu müssen. Beweis: wenn er ganz sauerstoffreien Stickstoff verwendet, verschwindet sie vollständig, während die beiden anderen Partien völlig erhalten bleiben. Läßt man dann Sauerstoff ein, so treten diese Banden wieder auf. Die zweite Gruppe glaubt er einer Stickstoff-Wasserstoffverbindung zuschreiben zu sollen. Die Möglichkeit für das Auftreten eines solchen Spektrums ist dadurch gegeben, daß es unmöglich ist, den Wasserstoff völlig aus der Röhre zu vertreiben. Die erste Gruppe gehört wahrscheinlich dem Stickstoff selbst, vielleicht auch einer anderen Stickstoff-Wasserstoffverbindung an. Damit wären wir dann der alten Angströmschen Ansicht wieder ziemlich nahe gekommen.

In späteren Arbeiten modifiziert Deslandres seine Ansicht jedoch insofern, als er auch die zweite Gruppe dem Stickstoff selbst zuschreibt, und das ist auch die heute meist verbreitete Ansicht. Die verschiedenen Teile des Spektrums haben wir natürlich verschiedenen Emissionszentren zuzuschreiben, deren Existenz man durch die verschiedene Wertigkeit des Stickstoffes oder durch verschiedenartige Lagerung bzw. Kuppelung der Elektronen auf dem Atom erklären kann. Auch Hasselberg[25]) will die zweite Gruppe unbedingt dem Stickstoff selbst zugeschrieben wissen. Daß sie dem Ammoniak zuzuschreiben sei, müsse schon deshalb als ausgeschlossen gelten, weil dieses Gas durch den elektrischen Funken dissoziiert werde. Andere Stickstoff-Wasserstoffverbindungen aber seien bisher unbekannt.

Ich schließe an die Deslandressche Arbeit wohl am besten eine Arbeit von Goldstein[9]) an aus dem Jahre 1904. Der Verfasser beschäftigt sich mit dem Stickstoffspektrum, das sich ausbildet, wenn man die Geißlerröhre in flüssige Luft taucht. Das Spektrum gewinnt dabei folgendes Aussehen: alle Banden in Rot, Gelb bis Mitte Grün bleiben erhalten; sämtliche von Grün bis Violett reichende Kannelierungen des gewöhnlichen Spektrums fehlen. Statt dessen ist im Grünen bis zur Grenze des Blauen reichend,

ein neues schraffiertes Feld vorhanden, an Aussehen gleich den roten Banden. Darauf folgt eine große Anzahl neuer Banden. Goldstein nimmt an, daß er hier ein Spektrum des reinen Stickstoffes vor sich habe, „indem der durch die Entladung ozonisierte Sauerstoff Verbindungen eingeht, die bei der tiefen Temperatur sich ausscheiden und keine merkliche Dampfspannung mehr besitzen“. Die gewöhnlichen kannelierten Banden werden aus diesem Goldsteinschen Spektrum wieder erhalten, wenn man einen starken Funken in den Schließungskreis einschaltet. Sie setzen sich dann sogar bis ins Rote fort. Die Arbeit läßt sich als eine Bestätigung der ursprünglichen Deslandresschen Ansicht auffassen.

Den entgegengesetzten Weg wie Goldstein schlägt Schmidt[10]) ein. Er untersucht die Veränderungen des Stickstoffspektrums bei großen Stromstärken — 1000 Akkumulatoren — und damit bei sehr hoher Temperatur. Zudem wird die Röhre mitunter noch auf ca. 300^0 erhitzt. Er findet, daß dabei der Charakter des Spektrums ungeändert bleibt. Nur der gelbe Teil wird intensiver; aber selbst bei den größten Stromstärken bleiben die Kannelierungen erhalten.

Mit noch größeren Stromstärken arbeiten Trowbridge und Richards,[11]) die ihre Geißlerröhren zum Leuchten bringen mit einem Hochspannungsakkumulator von 5000 Zellen, eine Einrichtung, die sich allerdings nicht jedes Institut leisten kann. Diese Art der Anregung soll nach Angabe der Verfasser vor der gewöhnlichen durch Induktorium manche Vorteile haben. Die Ausbeute ist im Vergleich zu den aufgewandten Mitteln gering. Die Arbeit bringt im allgemeinen eine Bestätigung der Plücker-Hittorfschen Resultate.

Es sind dann in der letzten Zeit noch eine Reihe zum Teil interessanter Abhandlungen[12, 13, 14]) erschienen, in denen die Schwächung und das Verschwinden, die Verstärkung und das Neuauftreten einzelner Banden und Bandengruppen, ja ganzer Spektren bei Versuchen mit Stickstoffröhren mitgeteilt wird. Wie weit hier die Tatsachen den Angaben entsprechen, muß die Zukunft zeigen. Messend und damit einwandfrei ist wohl kaum eine dieser Erscheinungen genauer verfolgt worden. Goldstein kündigt Messungen an; leider sind sie bisher noch nicht erschienen. Seine bisherigen Beobachtungen wurden mit Handspektroskop gemacht. Näher auf diese Arbeiten einzugehen, dürfte zu weit führen. Aus dem Mitgeteilten dürfte sich ergeben haben, daß auch in Zukunft noch manche Frage über das Stickstoffspektrum dem Spektroskopen zu lösen übrig bleibt.

Im weiteren Verlaufe dieser Darstellung wird nur noch von dem Bandenspektrum, wie es unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen auftritt, die Rede sein.

Wellenlängenbestimmungen im Stickstoffspektrum.

Linien- wie Bandenspektrum des Stickstoffes sind bisher schon verschiedentlich messend untersucht worden. Hinsichtlich des Linienspektrums begnüge ich mich damit, auf die Messungen von Hartley und Adeney[15]) aus dem Jahre 1884 hinzuweisen.

Eine erste genauere Messung des Bandenspektrums erfolgte im Jahre 1874 durch Ångström und Thalén.[4]) Die Arbeit enthält Wellenlängenangaben der hellsten Linien jeder Bande — fast ausschließlich Bandenköpfe — von $\lambda = 6870$ Å.-E. bis $\lambda = 3952$ Å.-E.

Zehn Jahre später folgt dann die für ihre Zeit wirklich mustergültig zu nennende Messung von Hasselberg.[5]) Da ich die Hasselbergschen Werte später zum Vergleich heranziehen möchte, so will ich auf die Arbeit etwas näher eingehen. Hasselberg macht seine Bestimmungen mit Hilfe von mit CS_2 gefüllten Rutherfurdschen Prismen. Eine genauere Beschreibung seines Apparates findet sich Mem. de l'acad. de St. Pét. T. XXXI, Nr. 14. Die Anordnung ist bei diesem Versuche genau dieselbe; nur ragt über dem Prismenkasten noch ein Thermometer zur Temperaturkontrolle hervor, dessen Angaben durch ein Fernrohr abgelesen werden können. Für den roten Teil des Spektrums ist Hasselberg auf Okularbeobachtung angewiesen; für den blauen wird die photographische Platte zu Hilfe genommen. Daß demnach die Messungen im Roten nicht so gut sind wie im Blauen ist selbstverständlich. Insbesondere geht manches Detail, das uns die photographische Platte wahrheitsgetreu festhält, bei der Okularbeobachtung verloren. Daß aber auch hier ein nennenswert schlechteres Resultat nicht erzielt worden ist, darüber vergewissert sich Hasselberg dadurch, daß er eine Reihe von Linien nach beiden Methoden mißt. Der Unterschied ist nicht sehr bedeutend. Einige Beispiele mögen das zeigen.

Okular	Photogr.	Diff.
4814,07	4814,07	+ 0,00
12,97	13,01	+ 0,04
11,67	11,95	+ 0,28
10,43	10,36	— 0,07
07,18	07,41	+ 0,23.

Die weitaus größte Mehrzahl der Differenzen liegt unter 0,1. Diese Zahlen mögen zugleich ein ungefähres Bild geben von der Genauigkeit der Messungen. Hasselberg hat sämtliche Linien des Bandenspektrums von $\lambda = 6622{,}45$ A.-E. bis $\lambda = 3950{,}66$ A.-E. bestimmt einschließlich der Linien vom Spektrum des negativen Poles.

Im Jahre 1902 wurde dann für den kurzwelligen Teil eine neue Messung vorgenommen von Hermesdorf,[17]) die auf photographischen Aufnahmen an Rowlandschen Konkavgittern von 6,5 m, 3 m und 1 m Radius beruhen. Für die Messungen auf Grund der Aufnahmen am „Großen Gitter" ist eine Genauigkeit von 0,02 A.-E. durchweg, von 0,01 A.-E. bei der größten Mehrzahl der gemessenen Linien erreicht. Die Messungen reichen von $\lambda = 4000$ A.-E. abwärts.

Für den langwelligen Teil ist seit 1884 keine Messung, also eine Wellenlängenbestimmung auf Grund photographischer Aufnahmen überhaupt noch nicht erfolgt. Diese Lücke auszufüllen habe ich mit meiner Arbeit versucht. Die Untersuchung zerlegt sich von selbst in zwei Teile:

1. Übersicht über den gesamten Teil des in Frage kommenden Spektrums, insbesondere über die Lage der Bandenköpfe.
2. Genaueres Studium einzelner Banden.

Den ersten Teil der Aufgabe darf ich als gelöst betrachten; am zweiten bin ich leider fast völlig gescheitert.

Eigene Versuche.

Bei der Versuchsanordnung ließ ich mich zunächst leiten durch die Angaben von Hermesdorf[17]). Er hatte bei seinen Versuchen keinen reinen Stickstoff, sondern atmosphärische Luft benutzt. Die Kapillarenweite seiner Röhre betrug 1 mm, der Druck 4 mm. Nach eingehenden Versuchen hatte er diese Verhältnisse als die günstigsten für seinen Zweck gefunden. Am Spektrographen erzielte ich auch mit solchen Röhren ganz gute Erfolge. Allein schon bei den Aufnahmen an einem Gitter von 1 m Radius mußte ich mich überzeugen, daß ich so schlechterdings nicht würde zum Ziele kommen. Die erlangbare Helligkeit reichte für meine Zwecke bei weitem nicht aus. Es ist etwas anderes, ob ich im chemisch wirksamsten Teile des Spektrums oder im roten photographiere, auch wenn die Platten noch so gut sensibilisiert sind. So entschloß ich mich denn zu neuen Versuchen. Zunächst ersetzte ich die atmosphärische Luft durch reinen Stickstoff, wodurch die Helligkeit besonders der für

mich in Betracht kommenden roten und gelben Banden erheblich zunahm. Sodann variierte ich den Röhrendurchmesser. Ich fand, daß unter den gegebenen Verhältnissen eine Kapillarenweite von 5 mm am zweckmäßigsten war. Die Länge der Röhre betrug etwa 50 cm. Was hier als das zweckmäßigste angesehen werden muß, hängt natürlich vor allen Dingen von der Größe des Induktoriums und der Stärke des benutzten Stromes ab. Der von mir benutzte Primärstrom betrug 5 Ampère. Es war das äußerste, was ich für längere Zeit meinem Induktorium zumuten konnte. Zuerst benutzte ich das Induktorium mit Hammer. Später sandte ich in den kurz geschlossenen Apparat einfach Wechselstrom hinein. Ein Versagen des Unterbrechers wird dadurch ausgeschlossen. Auch leuchtet die Röhre viel ruhiger, gleichmäßiger und heller. Um einen Begriff von der schließlich erlangten Helligkeit zu geben, bemerke ich, daß es in den besten Fällen möglich war, drei bis vier Schritte von der Geißlerröhre entfernt, mittelgroße Druckschrift noch leidlich gut zu lesen. Die Röhre hatte dabei eine goldgelbe Farbe.

Über den Druck irgendwelche Angaben zu machen, halte ich für zwecklos. Derselbe ist bei längerem, stärkerem Stromdurchgang zu variabel, ja er kann bis zum Kathodenvakuum heruntersinken. Diese Tatsache findet zuerst Erwähnung bei Plücker.[18]) Er erklärt sie dadurch, daß der im Stickstoff enthaltene Sauerstoff Verbindungen mit der Elektrode eingehe, daß also Metalloxyde gebildet würden. In derselben Weise erklärt Goldstein ähnliche Versuche.[19]) In unserem Falle hätten wir dann anzunehmen, daß auch Stickstoff derartige Verbindungen mit Metallen unter Einfluß des elektrischen Stromes einzugehen vermöge. Die früher kurz erwähnten Versuche über die „Absorption" von Stickstoff durch Natrium machen diese Annahme wahrscheinlich. Für mich war der Umstand insofern sehr unangenehm, als dadurch eine ausgedehnte Expositionszeit ausgeschlossen wurde. Ich umging diesen Übelstand dadurch, daß ich eine mit Stickstoff gefüllte Glaskugel durch Kapillare mit meiner Röhre verband. Ein Glashahn mit feiner Durchbohrung gestattete mir dann, andauernd Stickstoff nachzulassen und so das Vakuum zu regulieren.

Aufnahmen.

Unter diesen Versuchsbedingungen machte ich dann verschiedene Aufnahmen, zunächst an einem Gitter von 1 m Radius, deren kürzeste $3\,^1/_2$, deren längste etwa 10 Stunden dauerte. Letztere,

mit ganz breitem Spalt vorgenommen, hatte den Zweck, zu versuchen, ob nicht tiefer im Roten noch weitere Banden zu erhalten seien. Diese Aufnahme brachte mich bis gegen $\lambda = 6870$ A.-E. Daß auch noch weit jenseits dieses Punktes mannigfache Banden liegen, das beweist, abgesehen von einer später noch zu erwähnenden Arbeit, eine Abhandlung von Coblentz,[20]) der den ultraroten Teil des Stickstoffspektrums mit dem Radiometer untersucht hat und dabei Strahlungsmaxima findet bei 0,546 μ, 0,667 μ, 0,75 μ, 0,90 μ, 1,006 μ und 4,75 μ, von denen jedoch letzteres dem Stickstoff nicht zuzurechnen sein dürfte. Daß sich auf photographischem Wege das Spektrum merklich weiter wie 6870 Å.-E. wird erhalten lassen, halte ich für ausgeschlossen.

Alle Aufnahmen am „Kleinen Gitter", auch eine solche mit besonders feiner Spaltöffnung zeigen die Bandenköpfe unaufgelöst. Sie reichen demnach nur zur Bestimmung der Lage der Bandenköpfe, zur Ausmessung der Linien einer Bande sind sie wertlos. Um eine solche zu ermöglichen, machte ich Versuche an einem unserer größten Gitter von 6,5 m Radius. Trotz vieler Bemühungen habe ich hier bisheran nur eine einzige Aufnahme und zwar nach einer Belichtung von etwa 33 Stunden erhalten können. Aber auch diese enthält noch keine vollständige Auflösung der Banden; dafür war der Spalt zu breit und die Dispersion noch etwas zu schwach. Eine Aufnahme bei ziemlich engem Spalte ergab trotz mehr als doppelter Belichtung keine besseren Resultate. Man könnte fragen, wie denn die Spaltbreite überhaupt auf das Resultat irgendwie von Einfluß sein könnte. Es ist doch theoretisch nachgewiesen, daß bei einem diskontinuierlichen Spektrum die Helligkeit von der Spaltbreite unabhängig ist; durch breiten Spalt werden die Linien nicht heller, sondern bloß breiter. Allein das gilt nur bei völliger Auflösung des Spektrums, wo jede Linie von den anderen scharf getrennt ist. Ist das nicht der Fall, so wird selbstverständlich an den Stellen, wo die Linien übereinanderfallen, die Intensität gleich der Summe der Komponenten.

Auch Herr Prof. Konen, der so liebenswürdig war, mir einige seiner hervorragenden Stickstoffaufnahmen, erhalten an einem Gitter von 3 m Radius, zur Verfügung zu stellen, wofür ihm an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei, hat bis jetzt an einem größeren Gitter noch keine Aufnahme bekommen. Ich gedenke jedoch diese Versuche später mit besseren Hilfsmitteln zu wiederholen. Übrigens

hat schon Deslandres[21]) auf die großen Schwierigkeiten eines Studiums dieses Teiles der Stickstoffbanden hingewiesen.

Messungen am „Kleinen Gitter".

Die Messungen dienten zur Bestimmung der Lage der Bandenköpfe. Jede Kante wurde mindestens 3 mal, einige sogar 4, 5 und mehrmal gemessen. Wie weit die einzelnen Messungen übereinstimmen, mögen zwei Beispiele zeigen.

	I.	II.
	6544,81	5660,66
	44,89	60,56
	44,71	60,40
	44,82	60,54
Mittel:	6544,81	5660,54

Nach diesen Beispielen zu urteilen würde man den möglichen Fehler kaum größer als 0,1 Å.-E. zu setzen haben. Doch glaube ich nicht, daß diese Genauigkeit durchgängig erreicht ist, besonders nicht bei den letzten Linien. Der Hauptgrund dafür liegt darin, daß ich für diesen Teil gezwungen war, über eine Strecke von etwa 500 Å.-E. zu intrapolieren, z. T. sogar zu extrapolieren. Unsere Gitter liefern aber keine so normalen Spektren, daß sich das unbeschadet der Genauigkeit der Messung machen ließe. Eine Interpolation sollte nur innerhalb einer Strecke von höchstens 50 Å.-E. vorgenommen werden. Ich möchte daher den mutmaßlichen Fehler lieber mit 0,2 bis 0,3 Å.-E. angeben. Diese Genauigkeit dürfte aber auch in fast allen Fällen erreicht sein. Nur bei einigen wenigen, sehr schwer meßbaren Köpfen — ich habe sie in der Tabelle mit einem Sternchen bezeichnet — kann er noch etwas größer sein. Ich lasse hier eine Tabelle meiner Messungen am „Kleinen Gitter" folgen. Zugleich füge ich zum Vergleich die entsprechenden Hasselbergschen Werte bei. Die letzte Kolonne endlich enthält die zu meinen Wellenlängen gehörigen Schwingungszahlen.

Tabelle der Bandenköpfe.

Hasselberg (Hauptlinien)	von der Helm		Hasselberg (Hauptlinien)	von der Helm	
	λ	n		λ	n
	6874,18	14547		6787,91	14732
	6864,04	14569		6778,35	14753
	6843,04	14613		6758,98	14795

Hasselberg (Hauptlinien)	von der Helm λ	n	Hasselberg (Hauptlinien)	von der Helm λ	n
	6704,45	14915		5733,68	17441
	6694,95	14937	5706,28	5707,49	17521
	6675,01	14981		*5699,50	17545
6622,45	6623,52	15098		*5685,56	17588
	6614,15	15119	5659,22	5660,54	17666
	6594,50	15164		5653,31	17689
6543,40	6544,81	15279		5639,17	17733
	6535,50	15301		*5622,97	17784
	6516,44	15346	5613,77	5615,00	17809
6467,30	6468,53	15459		5607,73	17833
	6459,04	15482		5592,57	17881
	6440,80	15526		5570,60	17951
6393,20	6394,45	15639	5569,03	5563,48	17974
	6384,93	15662		5553,63	18006
	6367,55	15702		5548,40	18023
6321,45	6322,73	15816		5533,46	18072
	6313,20	15840		5526,84	18094
	*6296,03	15883		5520,11	18116
6251,64	6252,81	15993	5514,32	5515,54	18131
	6243,51	16017		5510,55	18147
	6227,00	16059		5495,42	18197
	*6185,44	16167	5477,53	5478,73	18252
6174,31	6175,32	16193		5473,16	18271
	6160,43	16233		5458,22	18321
6126,01	6127,23	16321	5441,23	5442,25	18375
	6119,79	16340		5437,03	18392
	6102,60	16386		5424,17	18436
6068,27	6069,60	16476	5406,21	5407,08	18494
	6062,44	16495		5401,83	18512
	6045,55	16541		5387,82	18560
6012,45	6013,60	16629	5371,62	5372,78	18612
	6006,34	16649		5367,41	18631
	5990,01	16694		5353,73	18679
5957,91	5959,25	16781	5338,61	*5339,27	18729
	5952,02	16801		*5323,40	18785
	5935,95	16847	5305,84	*5306,22	18846
5904,64	5906,24	16931	5273,97	*5274,35	18960
	5899,19	16951	5243,08	*5244,05	19069
	5883,49	16996		*5237,50	19093
5853,09	5854,69	17080	5212,71	*5213,04	19183
	5847,67	17101		*5207,79	19202
	5832,29	17146	5183,51	*5183,84	19291
5802,94	5804,28	17229	5154,54		
	5797,23	17250	5126,15		
	5782,39	17294	5098,66		
5753,83	5755,20	17376	5068,28		
	5748,18	17397	4975,71		

Auffallen werden bei einem Vergleich die großen Differenzen zwischen den Hasselbergschen und meinen Messungen. Aber ich glaube, sie lassen sich ungezwungen erklären: Da die Bandenköpfe auf meinen Photographien nicht aufgelöst erscheinen, durfte ich natürlich nicht die Mitte der Linie, die den Bandenkopf be-

zeichnet, messen, sondern deren linke Grenze. Daraus erklärt es sich, daß meine Messungen durchweg größere Werte ergeben als die Hasselbergschen, der ja die Banden als aufgelöst betrachtet, was sie in Wirklichkeit aber auch bei ihm nicht sind, und dementsprechend seine Messungen einrichtet. Neben dieser konstanten Differenz kommt aber dadurch in die Hasselbergschen Messungen auch noch, wie leicht ersichtlich, ein variabeler hauptsächlich von der Intensität der Banden abhängiger Fehler hinein. Ein weiterer Grund liegt in der Verschiedenheit der benutzten Normalen. Ich habe die von mir benutzten Buissonschen Normalen mit den von Hasselberg benutzten Sonnenlinien verglichen; es ergibt sich, daß letztere fast durchweg um mehr als 1 A.-E. kleiner sind.

Die Deslandresschen Gesetze.

Die von Deslandres über die Struktur der Bandenspektren aufgestellten Gesetzmäßigkeiten lassen sich folgendermaßen formulieren:

1. Jede Bande läßt sich in eine oder mehrere Serien auflösen, deren Linien, in Schwingungszahlen ausgedrückt, eine arithmetische Progression bilden; durch eine mathematische Formel wiedergegeben:

$$N = Am^2 + \alpha,$$

wobei α die Schwingungszahl der ersten Linie, m eine ganze Zahl und A eine Konstante ist.

2. Die Kanten eines Bandenspektrums lassen sich in derselben Weise in Serien ordnen, also durch die Formel

$$N = Bn^2 + \beta$$

ausdrücken.

Das ganze Bandenspektrum findet demnach seinen Ausdruck in der Gleichung:

$$N = Am^2 + Bn^2 + C.$$

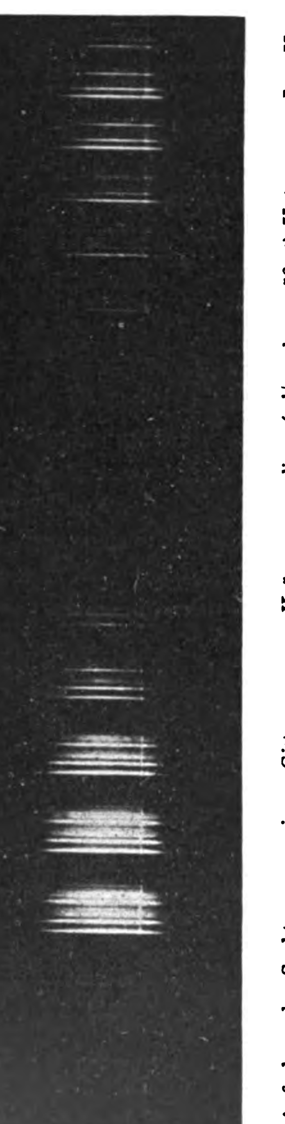
Über die Bedeutung der Konstanten läßt sich noch bemerken, daß C eine Funktion eines Parameters p^2, A eine solche von n^2 und p^2 ist, wobei p immer eine ganze Zahl ist. Obige Gleichung erhält demnach die Form:

$$N = f(n^2, p^2) + Bn^2 + \varphi(p^2),$$

wobei $f(n^2, p^2)$ und $\varphi(p^2)$ näher zu bestimmen sind. Über die Form der Funktion $f(n^2, p^2)$ ist nichts Näheres bekannt. Dagegen hat Deslandres für $\varphi(p^2)$ den Ausdruck $\sqrt{cp^2 + \gamma}$ gefunden.

Einen ganz anderen Ausdruck für die Serien findet Thiele.

Nach ihm kann man die Linien einer Serie darstellen durch die Formel $f[(n + c)^2]$. Der wesentliche Unterschied zwischen der Deslandresschen und der Thieleschen Formel besteht darin, daß nach Deslandres die Linien immer weiter auseinander rücken, je mehr ich mich vom Kopfe der Bande entferne; nach Thiele erreicht der Abstand zweier Linien in einem gewissen Punkte ein Maximum, um dann wieder abzunehmen. Man sieht, daß eine Prüfung, welche von beiden Formeln die richtigere sei, nur möglich ist für Banden mit einer großen Anzahl von Linien; für den von mir gemessenen Teil des Stickstoffspektrums kann sie nicht in Betracht kommen. Beide Formeln, sowohl die Deslandressche, wie die Thielesche sind übrigens empirische Formeln, deren Ableitung aus der Theorie bisher nicht gelungen, ja wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes kaum versucht worden ist.



Aufnahme des Spektrums an einem Gitter von 1 m Krümmungsradius; (2 ¹/₂ mal vergrößert) Untergruppe I u. II. Nur die stärksten Bandengruppen sind sichtbar.

Gesetzmäßigkeiten zwischen den Bandenköpfen.

Im folgenden ist die Frage nach dem Bau und der Struktur des von mir untersuchten Teiles des Stickstoffbandenspektrums einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.

Ein Blick auf eine Aufnahme des Spektrums an einem Gitter von 1 m Krümmungsradius genügt, um zu erkennen, daß der in Frage kommende Teil des Spektrums in 3 Untergruppen zerfällt, die, mit schwachen Banden beginnend, allmählich immer lichtstärker

werden, ein Maximum erreichen und dann an Intensität wieder einbüßen. Die drei Untergruppen sind nicht streng voneinander getrennt; sie überdecken sich z. T. in den schwächeren Partien. Die Messung wird hierdurch stellenweise sehr erschwert, mitunter sogar bei zu geringer Intensität unmöglich gemacht.

Jede der drei Untergruppen besteht nun ihrerseits wieder aus einer Anzahl von Bandengruppen, deren jede mindestens drei, vielleicht sogar fünf oder sechs einzelne Banden enthält. Drei davon sind besonders stark ausgeprägt und auch auf meiner Aufnahme am „Großen Gitter“ — wenigstens in den lichtstärkeren Partien — deutlich zu verfolgen; es sind die vorhin aufgeführten Bandenköpfe. In welcher Richtung sich ein Versuch, sie in Serien entsprechend der Deslandresschen Formel einzuordnen, bewegen muß, ist nach dem vorher Gesagten ohne weiteres klar. Man wird versuchen, in jeder Unterabteilung die ersten, resp. zweiten, resp. dritten Köpfe der aufeinanderfolgenden Bandengruppen zu je einer Serie zusammenzufassen. So erhält man in jeder Untergruppe drei, im ganzen also neun Serien, die ich unten folgen lasse:

Am vollständigsten erhalten wurde, wie man sieht, die Untergruppe II; hier ist auch die Annäherung an die Deslandressche Formel am besten. Untergruppe III zeigt manche Lücke, besonders in den Serien II und III. Von der Untergruppe I fehlt der weiter nach Rot liegende Teil ganz.

Im übrigen wird man sich nicht verhehlen können, daß die Genauigkeit in dieser Anordnung manches zu wünschen übrig läßt. Doch bin ich der Überzeugung, daß alle vorkommenden Abweichungen — durch Korrektionen bis zu 0,15 bei vierstelliger Angabe der Schwin-

Untergruppe I.

Serie I		Serie II		Serie III	
14547	**18,5**	14569	**18,4**	14613	**18,2**
14732	**18,3**	14753	**18,4**	14795	**18,6**
14915	**18,3**	14937	**18,2**	14981	**18,3**
15098	**18,1**	15119	**18,2**	15164	**18,2**
15279	**18,0**	15301	**18,1**	15346	**18,0**
15459	**18,0**	15482	**18,0**	15526	**17,6**
15639	**17,7**	15662	**17,8**	15702	**18,1**
15816	**17,7**	15840	**17,7**	15883	**17,6**
15993		16017		16059	

Untergruppe II.

Serie I		Serie II		Serie III	
16167	**15,4**	16193	**15,3**	16233	**15,3**
16321	**15,5**	16340	**15,5**	16386	**15,5**
16476	**15,3**	16495	**15,4**	16541	**15,3**
16629	**15,2**	16649	**15,2**	16694	**15,3**
16781	**15,0**	16801	**15,0**	16847	**14,9**
16931	**14,9**	16951	**15,0**	16996	**15,0**
17080	**14,9**	17101	**14,9**	17146	**14,8**
17229	**14,7**	17250	**14,7**	17294	**14,7**
17376	**14,5**	17397	**14,8**	17441	**14,7**
17521	**14,5**	17545	**14,4**	17588	**14,5**
17666	**14,3**	17689	**14,4**	17733	
17809	**14,2**	17833	**14,1**	—	
17951	**14,3**	17974	**14,2**	—	
18094		18116		—	

Untergruppe III.

Serie I		Serie II		Serie III	
—		17784		—	
17881	**12,5**	—	**23,9**	—	
18006	**12,5**	18023	**12,4**	18072	**12,5**
18131	**12,1**	18147	**12,4**	18197	**12,4**
18252	**12,3**	18271	**12,1**	18321	**11,5**
18375	**11,9**	18392	**12,0**	18436	**12,4**
18494	**11,8**	18512	**11,9**	18560	**11,9**
18612	**11,7**	18631		18679	**10,6**
18729	**11,7**	—		18785	
18846	**11,4**	—	**462**	—	
18960	**10,9**	—		—	
19069	**11,4**	19093	**10,9**	—	
19183	**10,8**	19202		—	
19291		—		—	

gungszahlen lassen sie sich alle ausmerzen — lediglich auf leider nicht zu umgehende Messungsfehler zurückzuführen sind, die hier, wo die in Frage kommenden zweiten Differenzen nur sehr gering sind, so gering, daß sie in den Bereich der Messungsfehler fallen (so z. B. beträgt die durchschnittliche zweite Differenz in der Serie I_1 nur 0,15, in II_1 nur etwa 0,1) leider sehr stark ins Gewicht fallen. Daß die Gesetzmäßigkeiten in der angegebenen Richtung zu suchen sind, kann, glaube ich, keinem zweifelhaft sein, der einmal eine Gitteraufnahme dieses Spek-

trums gesehen hat, und es muß wundernehmen, daß eine der obigen Serienordnung analoge nicht schon längst bekannt ist, zumal da für diesen Zweck ausreichende Messungen bereits seit $2^1/_2$ Jahrzehnten vorliegen.

Völlig neu ist allerdings obige Zusammenfassung nicht, wenigstens nicht in den Serien I_1, II_1, III_1. Im Jahre 1902 hat nämlich Cuthbertson[22]) sich mit der Serienanordnung der Bandenköpfe im roten Teil des Stickstoffspektrums beschäftigt. Messungen hat er selbst nicht vorgenommen; er benutzt für seinen Zweck die Wellenlängenangaben von Hasselberg, die von Watts[33]) in Schwingungszahlen umgerechnet worden sind. Als Bandenköpfe betrachtet Cuthbertson die Linien, die von Hasselberg als „Hauptlinien" bezeichnet worden sind. Das ist aber unrichtig. Die Begriffe „Hauptlinie" und „Bandenkopf" sind bei Hasselberg nicht identisch. Wohl ist jede Hauptlinie ein Bandenkopf, aber die Zahl der Bandenköpfe ist mit der der Hauptlinien lange nicht erschöpft. Das wäre Cuthbertson direkt klar geworden, wenn er sich die Mühe genommen hätte, die Zeichnung des Spektrums, die Hasselberg seinen Messungen beigibt, genauer anzusehen. Hasselberg ist im allgemeinen so verfahren, daß er aus jeder Bandengruppe eine besonders lichtstarke und scharfe Linie — gewöhnlich ist es der erste Kopf einer jeden Bandengruppe, also die Kanten, die in meiner Anordnung in den Serien I_1, II_1, III_1 zusammengefaßt sind — auswählt. Diese Linien hat Cuthbertson in drei meinen 3 obigen Serien analoge zusammengefaßt, während die in meinen sechs übrigen Serien eingeordnete Köpfe bei ihm völlig unerwähnt bleiben.

Zum Vergleich setze ich die Anordnung hierhin:

I		II		III	
15096	182	16319	155	18491	120
15278	180	16474	153	18611	115
15458	179	16627	152	18726	116
15637	178	16779	152	18842	113
15815	176	16931	149	18955	112
15991	174	17080	148	19067	111
16165		17228	147	19178	108
		17375	144	19286	109
		17519	146	19395	107
		17665	143	19502	105
		17808	143	19607	118
		17951	142	19725	
		18093	139		
		18232	141		
		18373			

Serienanordnung nach Cuthbertson.

15096	15278	15458	15637	15815	15991	16165	16319	16474				
153,1	**150,1**	**147,3**	**144,3**	**141,3**	**138,4**	**135,4**	**134,6**	**133,4**				
16627	16779	16931	17080	17228	17375	17519	17665	17808	17951	18093	18232	18373
150,2	**147,2**	**144,2**	**141,1**	**138,3**	**135,1**	**132,3**	**129,0**	**125,9**	**122,7**	**119,3**	**116,3**	**112,9**
18129	18251	18373	18491	18611	18726	18842	18955	19067	19178	19286	19395	19502
147,8		**140,9**	**138,2**									
19607		19782	19872									
		138,6	**135,3**									
		21168	21225									

Aber Cuthbertson verwirft diese ganze Anordnung; sie bietet ihm nicht genügend Genauigkeit, und er ersetzt sie unter Hinzunahme einiger neuer Bandenköpfe, die z. T. den Tabellen von Ångström und Thalén entnommen sind, durch nebenstehende

Für die Richtigkeit dieser Anordnung sprechen nach Cuthbertson noch folgende Gründe:

1. It accounts for every one of the bands mapped by Angström and Thalén, and all with two exceptions (16319 and 16474), conform to the law with very considerable accuracy. Only one (18373) is used twice.

2. In additon, it accounts for many of the subsidiary strong lines interspersed in some bands, and, in particular, for the overlapping, which occurs at about $\frac{1}{\lambda} = 18000$ (*t*, *n*, and *v* of Angström and Thalén. Thus, the strong lines at 18093, 18232 and 19782 become the heads of bands and the curions line at 19872 is accounted for. So also the line at 21225 is seen to be the head of a band in the serie IV.

3. The arithmetical series, which connects the frequencies in the first group of bands is not merely similar to, but identical with, that found by Deslandres for the second group and it begins almost exactely, where the other leaves off.

Ich möchte zu diesen Ausführungen folgendes bemerken. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Bandenköpfe 16319 und 16474 derartig aus der ganzen Zusammenfassung herausfallen, daß eine Erklärung durch Messungsfehler ausgeschlossen ist. Daß es wirklich Bandenköpfe sind, kann nicht zweifelhaft sein, denn sie sind sowohl von Ångström und Thalén wie von Hasselberg und mir als solche gemessen. Hier muß demnach die Cuthbertsonsche Zusammenfassung falsch sein, wenn überhaupt die Deslandressche Formel auf diese Banden Anwendung finden kann. Desgleichen fallen die Ungenauigkeiten bei 19395 und 19502 bedeutend über die Fehlergrenze hinaus. In meiner Messung finden sich diese Köpfe ebenso wie 18232 und 19607 überhaupt nicht. Wenn weiter Cuthbertson den Bandenkopf 18373 zweimal aufführt, so liegt darin eine Willkürlichkeit, für die sich ein Grund schlechterdings nicht angeben läßt. Ebenso dürfte es nicht völlig einwandfrei sein, wenn man starke Linien einfach als Bandenköpfe auffaßt, nur aus dem Grunde, weil sie in die Zusammenfassung hinein passen. Jedenfalls aber kann man das nicht, wie Cuthbertson es tut, als Grund für die Richtigkeit der Zusammenfassung ansehen. Ich meine im Gegenteil, daß es bei einem Bandenspektrum mit seinen vielen Linien ziemlich leicht sein müßte, Gesetzmäßigkeiten zwischen den Bandenköpfen aufzufinden, wenn man beliebige Linien als Bandenköpfe auffaßt. Denn für die Linie 19782 (5055,11) läßt sich auch nicht einmal der Grund anführen, daß es sich um eine besonders starke Linie handele. Sie ist von Ångström und Thalén überhaupt nicht gemessen worden und bei Hasselberg als einfache scharfe Linie ohne jeden Schatten aufgeführt. Was ferner die Köpfe 19782, 19872, 21168 und 21223 betrifft, so ist dazu zu bemerken, daß sie gar nicht mehr zur ersten Gruppe gehören. Ihr Typus ist vollständig der einer Bande der zweiten Gruppe. Bei Ångström und Thalén sind sie auch als solche aufgeführt. Auch ein oberflächlicher Blick auf die Hasselbergsche Zeichnung hätte Cuthbertson davon überzeugen können. Diese Banden gehören also in die Anordnung gar nicht hinein.

Ich habe nun die Frage aufgeworfen, ob sich die Cuthbertsonsche Anordnung nicht verbessern lasse, insbesondere ob nicht die ganz abnormen Fehler bei 16319 und 16474 ausgemerzt werden könnten. In der Tat lassen sich diese Werte ganz ungezwungen in meinen Messungen unterbringen. Möglich wurde das dadurch, daß es mir gelungen ist, noch ein Stück weiter nach Rot, etwa bis

Korrektion der Cuthbertsonschen Serienanordnung.

Seriengruppe I.

14547	14732	14915	15098	15279	15459	15639	15816	15993					
162,0	**158,9**	**156,1**	**153,1**	**150,2**	**147,2**	**144,1**	**141,2**	**138,3**					
16167	16321	16476	16629	16781	16931	17080	17229	17376	17521	17666	17809	17951	18094
	156,0	**153,0**	**150,2**	**147,1**	**144,4**	**141,4**	**138,3**	**135,3**	**132,5**	**129,4**	**126,0**	**123,2**	**119,7**
—	17881	18006	18131	18252	18375	18494	18612	18729	18846	18960	19069	19183	19291

Dieser ersten Seriengruppe läßt sich dann aus den übrig bleibenden Bandenköpfen eine analoge II. und III. zur Seite stellen.

Analoge Seriengruppe II.

14569	14753	14937	15119	15301	15482	15662	15840	16017					
162,4	**158,7**	**155,8**	**153,0**	**150,0**	**146,9**	**143,9**	**141,0**	**138,0**					
16193	16340	16495	16649	16801	16951	17101	17250	17397	17545	17689	17833	17974	18116
159,1		**152,8**	**149,8**	**147,0**	**144,1**	**141,1**	**138,1**						
17784	—	18023	18147	18271	18392	18512	18631	—	—	—	19093	19202	—

Analoge Seriengruppe III.

14613	14795	14981	15164	15346	15526	15702	15883	16059					
162,0	**159,1**	**156,0**	**153,0**	**150,1**	**147,0**	**144,4**	**141,1**	**138,2**					
16233	16386	16541	16694	16847	16996	17146	17294	17441	17588	17733	—	—	—
		153,1	**150,3**	**147,4**	**144,0**	**141,4**	**138,5!**	**134,4**					
—	—	18072	18197	18321	18436	18560	18679	18785					

6870 vorzudringen. Diesen letzten Werten schließen sich die genannten Bandenköpfe an. Auch die zweimalige Aufführung von 18373 ließ sich in meiner Zusammenfassung vermeiden. Ich lasse hier die Anordnung folgen. An Stelle der Hasselbergschen Schwingungszahlen sind die Werte genommen, die meinen Wellenlängenbestimmungen entsprechen.

Man wird zugeben müssen, daß nach Einführung dieser Verbesserungen die Übereinstimmung mit der Deslandresschen Formel ganz gut wird; aber besser, wie meine zuerst angeführte Zusammenstellung ist diese Art der Anordnung zweifellos nicht. Zwar könnte man auf den ersten Blick geneigt sein, ihr eine erheblich größere Genauigkeit zuzuschreiben und sicherlich ist auch hier die zahlenmäßige Gesetzmäßigkeit in die Augen fallender, in Wirklichkeit aber sind in beiden Anordnungen die vorkommenden Fehler gleich groß; wenn sie bei der Cuthbertsonschen Zusammenfassung nicht so in die Augen fallen, so liegt das daran, weil hier die zweiten Differenzen mehr als zehnmal so groß sind, wie bei der zuerst angeführten Zusammenfassung.[1])

Ist demnach daran festzuhalten, daß wir in den zuerst aufgeführten Serien die natürlich gegebene Anordnung der Bandenköpfe zu sehen haben, so wird man doch den Gedanken nicht von der Hand weisen können, daß auch dieser zweiten Anordnung eine wirklich im Bau des Spektrums begründete Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt. Diese tritt auch sofort hervor, wenn man die beiden Anordnungen vergleicht; es ergibt sich nämlich dabei, daß diejenigen Köpfe, die in der ersten Anordnung in den Vertikalreihen stehen, in der zweiten in den Horizontalreihen untergebracht sind. Wir haben also in dieser zweiten Anordnung einfach die Querserien der ersten vor uns; Cuthbertson hat die ersten Kanten der ersten, zweiten usw. Bandengruppen der drei Untergruppen zu einer Serie zusammengefaßt. Daß auch dabei eine analoge Gesetzmäßigkeit sich ergeben muß, leuchtet ohne weiteres ein, wenn man die eigentlich selbstverständliche Annahme macht, daß die drei Bandengruppen einen analogen Bau haben. Diese zweite Gesetzmäßigkeit ist dann eine direkte Folge der ersten. Daraus ergibt sich dann auch weiter, daß gewisse Köpfe in der Anordnung nicht unter-

[1]) In der Cuthbertsonschen Arbeit sind zudem die Schwingungszahlen bei der ersten Anordnung fünfstellig, bei der zweiten dagegen nur vierstellig angegeben, wodurch bei der zweiten Anordnung von selbst eine zehnmal größere Genauigkeit erreicht scheint.



zubringen sind, sobald die entsprechenden der anderen Untergruppen fehlen, wie es ja bei der Cuthbertsonschen Anordnung der Fall war.

Kurz will ich noch eine Korrektur der Cuthbertsonschen Anordnung von Deslandres erwähnen, der in einer Arbeit[21]) aus dem Jahre 1902 bemerkt, daß es ihm gelungen sei unter Zuhilfenahme zweier weiterer Kanten von Ångström und Thalén (14729 und 16319 [?]) die Unregelmäßigkeiten in der Gegend von 16474 zu beseitigen. Er erhält statt der 13 Serien bei Cuthbertson ihrer 15. In derselben Arbeit findet sich auch schon ein Hinweis auf die doppelte Gesetzmäßigkeit in den Vertikal- und den Horizontalreihen.

Während der Ausführung meiner Messungen machte mich Herr Geheimrat Kayser darauf aufmerksam, daß im Jahre 1887 von P. Smyth[26]) eine Okularmessung im Stickstoffspektrum vorgenommen worden sei, die sich besonders weit nach Rot erstrecke. Leider sind die Wellenlängenangaben in dieser Arbeit in reziproken englischen Zoll gemacht, weshalb sie bisher völlig unbeachtet blieben. Ich habe nun die Werte von $\lambda = 6873$ A.-E. an auf das Ångströmsche System umgerechnet und dann versucht, die Serien weiter nach Rot zu verfolgen. Bei der ersten und dritten Serie ist mir das gelungen. Die zweite Serie scheint von ihm gar nicht gemessen zu sein; statt dessen finden sich bei ihm ganz andere Werte. Ich setze die beiden Serien, bei denen man natürlich nicht die Genauigkeit erwarten darf, wie bei den obigen Zahlen, hierhin:

Serie I.

(1454,7)	1454,9	1436,8	1416,6	1398,8	1376,0	1363,4	—	1322,3	1309,6

Serie II.

(1461,3)	1465,4	1446,9	1429,9	1410,7	1392,2	1372,4	1353,8	1333,5	1314,2

Das Resultat dieses Teiles der Untersuchung ist demnach eine Bestätigung der Richtigkeit des zweiten Deslandresschen Gesetzes.

Messungen am „Großen Gitter".

Am „Großen Gitter" habe ich nur eine Bandengruppe gemessen. Die angegebenen Werte sind das Resultat zweier Messungen, bei denen die Werte auch für die schwächsten und verschwommensten

Linien weniger wie 0,05 Å.-E. differierten. Die gut meßbaren Linien stimmten bis auf 0,01 A.-E. Als Normalen habe ich die Eisenlinien

$$\lambda = 6678{,}013$$
$$\lambda = 6592{,}936$$
$$\lambda = 6546{,}257$$

benutzt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte.

6623,534 (Kopf)	6606,469	6589,229	6572,569
23,096	05,905	88,989	72,402
22,655	05,208	88,563	71,977
22,092	04,676	88,165	71,488
21,938	04,088	87,882	69,809
21,498	03,574	87,629	68,084
21,002	02,947	87,252	67,514
20,447	02,252	87,073	67,147
19,626	02,051	86,479	66,574
19,050	01,372	85,934	66,172
18,153	01,147	85,362	66,096
16,865	00,208	85,090	65,770
16,779	6599,741	84,922	64,409
16,120	99,468	84,582	61,457
15,480	99,210	83,863	60,879
14,943	98,885	83,325	58,273
14,685	98,354	82,829	56,986
14,023 (Kopf)	98,123	81,130	56,807
13,693	97,638	80,501	56,023
13,161	97,026	79,190	55,152
12,508	96,430	78,120	53,212
12,241	96,009	77,572	52,208
11,679	95,701	77,051	51,149
10,961	94,425 (Kopf)	76,424	50,095
10,432	93,872	75,484	49,222
10,025	92,436	74,996	48,915
09,312	91,435	74,195	48,537
07,664	90,814	73,548	47,605
07,302	90,422	73,119	46,257
06,907	89,812	72,654	

Ich habe versucht auch hier Serien herauszufinden; allein trotz vieler Mühe ohne Erfolg. Zwar ist es mir gelungen mitunter 3 bis 4 Linien in gesetzmäßigen Zusammenhang zu bringen. Aber das will bei der großen Anzahl von Linien und ihrer geringen Wellenlängendifferenzen wenig besagen. Ich habe dann versucht, zwischen den Linien der verschiedenen drei Banden einen Zusammenhang zu finden. Leider auch hier ohne Erfolg. Wenn ich trotzdem eine Tabelle dieser Messungen veröffentliche, so geschieht das hauptsächlich deshalb, um dem Leser ein Bild zu geben von der ungeheuren Kompliziertheit dieses Spektrums. In der einen Gruppe,

die bei den Messungen am „Kleinen Gitter“ durch 3 Werte charakterisiert ist, sind von mir, wie man sieht, 119 Linien gemessen worden. 36 solcher Gruppen sind in dem Spektrum, soweit ich es habe verfolgen können, vorhanden, d. h. allein der rote Teil des Stickstoffspektrums besteht aus 4284 Linien. Doch bin ich überzeugt, daß sich diese Zahl bei größerer Dispersion und längerer Belichtung leicht wird verdoppeln lassen. Allein an eine Aufnahme mit größerer Dispersion ist mit den hier angewandten Mitteln vorab nicht zu denken.

Die vorliegende Arbeit habe ich im physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das freundliche Entgegenkommen, das er mir stets bewiesen hat, und für die vielen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit gefördert hat. Desgleichen danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Eversheim, Herrn Privatdozenten Dr. Grebe und Herrn Dr. Bakowski für ihre gelegentliche Unterstützung.

Studien über das Silber-Pigmentleim-Verfahren und eine neue Methode desselben.

Von

Dr. med. L. Th. van Kleef, Haag (Niederlande).

Aus einer ausführlichen Mitteilung, welche an anderer Stelle erscheinen wird, will ich in dieser Zeitschrift einen kurzen Auszug geben. Nur die Hauptbedingungen für das Zustandekommen von guten Bildern und die Endresultate meiner Untersuchungen werden hier zur Besprechung kommen.

Wenn man sich eine klare Vorstellung machen will von dem chemischen Prozeß bei der von Manly zuerst beschriebenen und von ihm „Ozobromotypie“ genannte Methode, so denke man sich den Prozeß folgendermaßen:

Wenn Kaliumferricyanid auf einen Bromsilberdruck einwirkt, so findet die Umsetzung statt nach der Gleichung

$$3\,Ag + K_3FeCy_6 + 3\,H_2O = Ag_3FeCy_6 + 3\,KOH + 3\,H.$$

Geschieht dieser Vorgang bei Gegenwart von Kaliumbichromatlösung, so wird ein Teil der Chromsäure (CrO_3) durch den Wasserstoff in Statu nascendi zu Chromoxyd (Cr_2O_3) reduziert.



Das Silber (resp. das Subhaloid) des Bromsilberdruckes wird gebleicht und in ziegelrotes Silberferricyanit umgesetzt.

Bei Gegenwart von Gelatine wird diese durch das Chromoxyd gegerbt.

Der Übergang von Silber in Silberferricyanid geschieht langsam, aber der ganze Prozeß wird sehr beschleunigt durch die Hinzufügung des dritten Bestandteiles, des Bromkaliums, wodurch als Endprodukt Bromsilber entsteht

$$Ag_3FeCy_6 + 3\,KBr = 3\,AgBr + K_3FeCy_6.$$

Das Bromkalium hat also zur Folge, daß das Kaliumferricyanid hier als Katalysator wirkt.

Diese theoretische Anschauung stimmt nun mit der Praxis ganz genau überein. Auch ohne Beimischung von Bromkalium kann man ausgezeichnete Silber-Pigmentleimdrucke anfertigen, wenn man die Einwirkung statt $^1/_2$—1 Stunde während mehrerer, z. B. 6—8 Stunden, andauern läßt.

Nach dieser Erläuterung will ich die Methode beschreiben, nach welcher ich meine Experimente angestellt habe.

Man weicht einen Bromsilberdruck auf d ü n n e m Papier in lauwarmem Wasser (von $\pm$ 30° C) auf, und ein größeres Stück Pigmentpapier während 2 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur (etwa bis 20° C), bringt dieselben unter Wasser zusammen, hebt sie heraus und legt sie auf ein Stück von gut durchfeuchtetem Löschkarton mit dem Bromsilberdruck nach unten. Mittels Roll- oder Streichquetscher werden sie zusammengewalzt. Nach einigen Minuten kann man die zusammengeklebten Papiere bequem vom Löschkarton abnehmen und umdrehen. Bevor das Ganze zu trocken wird, biegt man die Ränder des Pigmentpapieres in die Höhe, die Ecken drückt man zusammen und fixiert sie mittels kleinen Klemmen.

Der Bromsilberdruck muß jetzt den Boden von einer Art Schale (Küvette) darstellen.

Diese Papierschale legt oder hängt man zum Trocknen, was am besten eine ganze Nacht dauert. Um gute zuverlässige Resultate zu erhalten, ist ein gehöriges Lufttrockenwerden eine absolut notwendige Bedingung.

Gießt man nun in diese Schale die drei Bestandteile der M a n l y s c h e n Flüssigkeit in der Reihenfolge: Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid und Bromkalium, und tut man solches i n b e s t i m m t e n Z w i s c h e n z e i t e n, so stellt dieses das von mir „H a n d i k a p - M e t h o d e i n d r e i T e m p o s“ benannte Verfahren dar.

Macht man es dagegen so, daß man erst eine Mischung von Kaliumbichromat- und Kaliumferricyanidlösungen in die Schale hineingießt und das Bromkalium später nach kürzerer oder längerer Zeit folgen läßt, so stellt dieses die „Handikap-Methode in zwei Tempos" dar.

Gebraucht man bloß die Mischung von Kaliumbichromat- und Kaliumferricyanidlösungen, so nenne ich diesen Arbeitsgang: „Handikap-Methode in einem Tempo."

Die Ausbildung dieser Methode basiert auf den Diffussionsverhältnissen von den verschiedenen Bestandteilen der Manlyschen Flüssigkeit durch das Papier der Bromsilberdrucke.[1])

Untersucht man diese, so findet man, daß das Bromkalium am schnellsten durch das Papier diffundiert; bald folgt das Kaliumbichromat und erst nach der doppelten Zeit das Kaliumferricyanid.

Der Gebrauch von der gemischten Manlyschen Flüssigkeit ist deshalb unstatthaft weil das Bromkalium, d. h. der Beschleuniger, schon in zu großer Menge durchgetreten ist, wenn das Kaliumferricyanid erst anfängt zu diffundieren.

Die Resultate der Untersuchungen über diese Handikap-Methode sind für das Silber-Pigmentleim-Verfahren sehr wertvoll. Sie werden hier in kurzen Zügen besprochen werden. Sie sind ceteres paribus auch für die Manlysche Methode gültig.

Die erste Bedingung für das Gelingen ist diese: das Verhältnis des Kaliumferricyanids zu den übrigen Stoffen soll immer ein konstantes und genügendes, also weder ein zu großes, jedoch sicherlich nie ein zu kleines sein. Die Umsetzung des Silberbildes geschieht dann regelmäßig und nicht zu schnell.

Für die Handikap-Methode braucht man einen Zusatz von 4 % und für die Manlysche eine solche von ½ % Kaliumferricyanid. Unter dieser Bedingung befolgt das Silber-Pigmentleim-Verfahren genau dieselben Gesetze wie der gewöhnliche Pigmentdruck d. h. konzentriertere Lösungen von Kaliumbichromat geben — durch schnellere und mehr an der Oberfläche bleibende Gerbung der Gelatine — dünnere (kontrastarme), verdünnte Lösungen dagegen — durch langsamere und mehr in die Tiefe eindringende Gerbung der Gelatine — dickere (kontrastreiche) Pigmentbilder.

Zu erläutern ist jetzt der Einfluß, den das Kaliumbichromat bei der Handikap-Methode ausübt.

Taucht man einen Bromsilberdruck in eine starke Lösung (6—8 %) von Kaliumbichromat während ungefähr einer halben Stunde

und fügt dann eine genügende Menge von Kaliumferricyanid zu, so bleibt das Bleichen des Silberbildes entweder aus oder ist jedenfalls viel schwächer, als wenn man den Bromsilberdruck in eine Mischung beider Substanzen gelegt hätte. Weitere Beifügung von Bromkalium ändert an dieser Sachlage wenig oder gar nichts. Augenscheinlich wird das Silberbild durch die Einwirkung des Kaliumbichromats gar nicht beeinflußt. Für diese hemmende Wirkung des Kaliumbichromats auf die Umsetzung des Silberbildes durch Kaliumferricyanid habe ich leider bis jetzt noch keine begründete Erklärung finden können.

Daß diese hemmende Wirkung bei dem Silber-Pigmentleim-Verfahren sicherlich in Betracht kommt, davon kann man sich bequem überzeugen, wenn man den Bromsilberdruck wie für Übertrag abzieht. Man findet dann beim Gebrauch von stärkeren Lösungen den oberflächlichen Teil des Bildes gut gebleicht; die tieferliegenden Schichten des Silberbildes aber mehr oder weniger angegriffen.

Es ist wohl selbstverständlich, daß durch diesen Umstand die mit starken Lösungen gemachten Pigmentbilder noch dünner ausfallen, als nach der Konzentration der Flüssigkeit zu erwarten war.

Bei der Handikap-Methode ist es daher möglich, durch längeren Vorsprung des Kaliumbichromats äußerst dünne und weiche Bilder zu machen.

Für verdünnte Lösungen ist diese Erscheinung nicht so auffallend, besteht aber jedenfalls und gibt, obwohl in geringerem Maße, denselben Effekt.

Jetzt bleibt noch der Einfluß von Bromkalium zu behandeln, welcher volle Berücksichtigung verdient. Dieses Salz wirkt a u s s c h l i e ß l i c h als Beschleuniger. Bei der Anwendung von starken Kaliumbichromatlösungen ist es — der doch schon intensiveren Gerbung wegen — erlaubt, größere Mengen hiervon zu gebrauchen; dagegen ist es bei verdünnten Lösungen auch notwendig, hiervon eine kleinere Dosis anzuwenden.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß für gutes Pigmentpapier das Verhältnis von der gestatteten Menge Bromkalium ungefähr die Hälfte der des Kaliumbichromats betragen darf. (Unten noch Näheres hierüber bei dem Pigmentpapier.)

Will man bei dieser Methode regelmäßige Zwischenzeiten einhalten, so kann man diese von 5—10 Minuten variieren. Der Diffusionsverhältnisse gemäß tut man jedenfalls am besten, wenn man nach dem Eingießen der Kaliumbichromatlösung bald das Ka-

liumferricyanid folgen läßt und nach einem doppelt so langen Intervall erst das Bromkalium zufügt.

Handikap-Methode in zwei Tempos.

Hierbei wird eine Mischung von der erforderlichen Menge der Kaliumbichromat- und Kaliumferricyanidlösungen in die Küvette gegossen. Die erstere diffundiert schneller und ist deshalb schon anwesend, bevor die Einwirkung des zweiten Bestandteiles anfängt. Nach nicht zu kurzer Zeit, z. B. 15—30 Minuten, fügt man das Bromkalium zu.

Handikap-Methode in einem Tempo.

Gießt man in die aus Bromsilberdruck und Pigmentpapier gebildete Schale nur die Mischung von Kaliumbichromat- und Kaliumferricyanidlösungen, so bleibt doch immerhin ein gewisser Wettlauf bestehen.

Das Unterlassen der Anwendung von Bromkalium als Beschleuniger hat zur Folge, daß der Prozeß langsam in 6—8 Stunden verläuft und dadurch die Gerbung der Gelatine besser zustande kommen kann.

Betrachten wir nun etwas näher das Pigmentpapier.

Der Hauptbestandteil ist die Gelatine. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Gelatine mit dem Alter weniger löslich wird; die Fähigkeit, durch Kaliumbichromatlösung schon teilweise gegerbt werden zu können, erhöht sich, an der Oberfläche anfangend, in viel stärkerem Grade, und natürlich ebenso, aber noch ausgiebiger, die Gerbungsfähigkeit durch Chromoxyd. Man soll sich die Sachlage — meines Erachtens — so vorstellen, daß jedenfalls einerseits eine gewisse allgemeine Gerbung der Gelatine durch die Einwirkung der Kaliumbichromatlösung zustande kommt[2]) und anderseits bei dem Silber-Pigmentleim-Verfahren durch die Bildung von Chromoxyd eine stärkere Gerbung in dem mit dem Silberbilde übereinstimmenden Teile verursacht wird: Nun hat gerade die Differenz in der Intensität beider Gerbungen zur Folge, daß man bei der Entwicklung durch warmes Wasser den weniger gegerbten Teil aufquellen und fortspülen kann, während der stärker gegerbte auf der Unterlage haften bleibt.

Nun stellt aber die Entwicklungstemperatur einen gewissen Maßstab dar für die größere oder geringere Gerbungsfähigkeit der Gelatine.

Arbeitet man mit einem Pigmentpapier, welches bei ± 30° C entwickelt werden muß, dann kann man sicher annehmen, daß die

Gerbung nur eine sehr schwache ist. Der Löslichkeitsunterschied ist so gering, daß es sehr schwierig und bisweilen unmöglich ist, bei der Entwicklung — selbst bei ganz richtiger Temperatur — beide Schichten gehörig zu trennen. Ein Teil der Details und überhaupt der freiliegenden feineren Linien werden fortgeschwemmt. Man bekommt hierdurch harte und mangelhafte Pigmentbilder.

Bei Pigmentpapier, bei dem man eine Entwicklungstemperatur von $\pm 40^0$ C einhalten muß, hat die Gerbung des Bildes ein solches Übergewicht über die der ganzen Gelatinemasse, daß die Tennung sehr bequem zustande kommt. Das Bild entwickelt sich sehr kräftig und alle Details bleiben erhalten.

Stößt man aber auf Papiersorten, für welche die Temperatur des Spülwassers bis auf 50^0 C und darüber gebracht werden muß, um die Entwicklung zu ermöglichen, so findet man regelmäßig dünne, selbst verschleierte Bilder. Die allgemeine Gerbungsfähigkeit ist zu groß geworden.

Es ist selbstverständlich, daß diese drei Formen gleichmäßig ineinander übergehen.

Auf zwei verschiedenen Wegen kann man diese Fehler, insoweit dies möglich ist, vermeiden:

1. Für schwierig gerbbare Papiere, welche eine Entwicklungstemperatur von $+ 30^0$ C haben. Kann man erstens die Umsetzung des Silberbildes verlangsamen und hierdurch auch zugleich die Gerbung fördern. Das geschieht, wenn man sehr wenig oder noch besser wenn man gar kein Bromkalium gebraucht. Schon hierdurch allein bekommt man eine sehr bedeutende Verbesserung der Resultate. Auch kann man die allgemeine Gerbungsfähigkeit der Gelatine dadurch erhöhen, daß man die Gerbung fördernde Mittel wie Chromsäure, Alaun, Zitronensäure usw. der Kaliumbichromatlösung zusetzt.

Am meisten kann ich die Chromsäure empfehlen, obwohl die anderen Mittel auch sehr brauchbar sind.

Zu einer $6\,^0/_0$igen Kaliumbichromatlösung fügt man $1\,^0/_{00}$ Chromsäure. Mit dieser Mischung arbeitet man gerade wie mit der nicht angesäuerten Lösung. Nötigenfalls kann man den Zusatz bis auf $1\,^1/_2$—2 und höchstens $4\,^0/_{00}$ steigern ohne eine allgemeine nicht mehr auflösbare Gerbung zu verursachen.

Ammoniumbichromat wirkt stärker als Kaliumbichromat. Die gerbende Kraft einer $6\,^0/_0$igen Lösung steht ungefähr gleich mit der einer $6\,^0/_0$igen Kaliumbichromatlösung mit Zusatz von $^1/_2\,^0/_{00}$ Chromsäure.

Alaun kann man bis $^1/_2$—1—$1^1/_2$% bei einer 6%igen Kaliumbichromatlösung zusetzen.

Durch die Anwendung dieser Mittel wird die allgemeine Gerbungsfähigkeit der Gelatine erhöht und die Differenzierung bei der Entwicklung erleichtert.

Erwähnung verdient es, daß sowohl die Beifügung von Chromsäure als von Alaun und Zitronensäure zu einer Kaliumbichromatlösung dieselbe Wirkung auf einen Bromsilberdruck ausüben. Das Silberbild wird hierdurch gebleicht, aber diese Bleichung hat keine Verwandtschaft mit der durch Kaliumferricyanid verursachten. (Wahrscheinlich beruht sie auf Bildung von Silberchromat.) Deshalb stellt sie bei den üblichen verdünnten Lösungen einen geringen Verlust dar für die Bildung von Chromoxyd.

Wegen der stärkeren Gerbung und dieses Verlustes ist es, um denselben Effekt zu erreichen, notwendig, die mit Chromsäure u. a. versetzte Lösungen in größerer Verdünnung als die des Kaliumbichromats allein anzuwenden.

2. Für normal gerbbare Pigmentpapiere mit einer Entwicklungstemperatur von $\pm 40^0$ C geschieht die Gerbung genügend durch Kaliumbichromat allein. Für diese Papiere kann man ruhig Bromkalium als Beschleuniger anwenden, wenn man die Hälfte des gebrauchten Kaliumbichromats nicht überschreitet. Die Dauer der Einwirkung wird so erheblich abgekürzt.

3) Für Pigmentpapiere mit noch höheren Entwicklungstemperaturen, d. h. 50^0 C und darüber kann man auch wieder zwei Wege betreten, um eine richtige Entwicklung möglich zu machen. Der erste und wohl der beste ist wohl der, daß man Gebrauch macht von der viel schwächer gerbenden Kraft einer 10%igen Lösung von Kalium**mono**chromat, gemischt mit einer mehr oder weniger großen Menge von einer 3%igen Kaliumbichromatlösung.

Verdünnung der Kaliumbichromatlösung mit Wasser allein ist nicht zulässig, weil man hierdurch nur zu dicke Bilder macht, ohne der zu starken Gerbung entgegenzuwirken.

Die Entwicklungstemperatur wird durch die Mischung ziemlich bedeutend erniedrigt.

Der zweite Weg ist die Anwendung von höherer Dosierung des Bromkalium. Vermehrt man diese auf die doppelte, vier- oder achtfache Quanität, so geschieht die Umsetzung des Bildes sehr schnell, die Gerbung kann nur sehr oberflächlich stattfinden, und das Pigmentbild wird kontrastreicher.

Die Entwicklungstemperatur bleibt aber hoch. Mit solchen Pigmentpapieren, welche eine Entwicklungstemperatur von über 50 bis 60° C zeigen, ist nur selten ein schönes Resultat zu erreichen. Die Bilder sind beinahe immer sehr grobkörnig. Man quäle sich nicht damit ab, sondern verwerfe sie ganz.

Die für das Pigmentpapier gebrauchten Farbstoffe üben, von der Menge, Transparenz usw. abgesehen, auch noch einen Einfluß auf die Gerbungsfähigkeit aus. Es ist namentlich sehr auffallend, daß Papiere, welche Indigo enthalten (z. B. Hellgrün, Kupferstichschwarz u. a.) ziemlich schnell unbrauchbar werden.

Für die Manlysche Methode ist alles oben Auseinandergesetzte, ceteris paribus, übertragbar.

Man fertige sich die Flüssigkeit jedesmal frisch an, gebrauche immer $^1/_2$ % Kaliumferricyanid. Man vermeide die Beifügung von zu viel Bromkalium und überschreite die Dosierung von $^1/_2$ % nur ausnahmsweise, wenn man mit Papieren arbeitet, welche eine sehr hohe Entwicklungstemperatur zeigen.

Will man ohne Bromkalium arbeiten, so erhöhe man die Dosierung des Kaliumferricyanids, denn mit $^1/_2$ % braucht die Einwirkung eine zu lange Zeit.

Von den für den Arbeitsgang bei der Handikap-Methode wichtigsten Umständen sollen nur einzelne hier kurz besprochen werden.

Die Bromsilberdrucke sollen sehr detailreich, aber etwas intensiver als das gewünschte Pigmentbild entwickelt und in einer neutralen Natriumthiosulfatlösung fixiert werden.

Das Härten mit Alaun ist nur dann gestattet, wenn man auf dem Bromsilberpapier selbst entwickeln will. Für Übertrag härte man deshalb mittels Formalinlösung 10 %. Werden mit Alaun gehärtete Bromsilberdrucke und Pigmentpapier zusammengeklebt und getrocknet, dann wird die Verbindung so fest, daß es unmöglich ist sie später voneinander zu trennen.

Das Entwickeln geschehe sehr vorsichtig mit warmem Wasser, dessen Temperatur man langsam steigen läßt, bis der richtige Punkt erreicht ist.

Nach der Entwicklung auf dem Bromsilberpapier wird das noch bestehende Bromsilberbild mittels Farmerscher Lösung entfernt und gut ausgewaschen. Hiernach wird das Pigmentbild in einer Alaunlösung gehärtet und, um die letzten Spuren von Chromverbindungen zu entfernen, nochmals gespült und langsam getrocknet.

Schluß.

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, durch meine Untersuchungen eine klare Vorstellung von den bei dem Silber-Pigmentleim-Verfahren sich abspielenden Prozesse gegeben zu haben.

Die angedeuteten Abänderungen in der Zusammensetzung der Manlyschen Flüssigkeit führen zu viel besseren Resultaten.

Die größte Schwierigkeit besteht wohl in der zu geringen oder zu großen Gerbungsfähigkeit der Gelatine in den Pigmentpapieren. Wenn es den Fabrikanten gelingen würde, ein Pigmentpapier mit Gelatine von stets derselben Entwicklungstemperatur zu liefern, so würde es möglich sein, mit einer einzigen Rezeptformel immer schöne Silber-Pigmentleimdrucke anzufertigen. Bis dahin wird es jedoch notwendig sein, für jedes neu erhaltene Pigmentpapier festzustellen, mit welcher Art von Gelatine man es zu tun hat und dementsprechend den Arbeitsgang und die Lösungen zu modifizieren.

Die Vorteile der Handikap-Methode bestehen hauptsächlich darin, daß 1. die Bilder feiner werden und daß 2. größere Formate unendlich viel bequemer zu bearbeiten sind, weil Verschiebungen und andere Fehler bei dem Zusammenlegen ganz ausgeschlossen sind.

Anmerkungen.

1) Man gebrauche nur dünne Bromsilberpapiere, denn bei dicken tritt das Kaliumferricyanid erst nach $^1/_2$—1 Stunde durch, wodurch dem Kaliumbichromat ein zu großer Vorsprung gegeben wird.

Einzelne Papiere z. B. Lentapapier enthalten eine harzige oder fettige Substanz, welche vorher durch Alkohol entfernt werden muß. Auch dickere Papiere sind hierdurch poröser und für die Handicapmethode brauchbar zu machen.

2) Bei sehr weicher Gelatine nur unbedeutend und nach längerer Zeit; bei alter harter dagegen sehr stark in kurzer Zeit.



Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.



